Pyrolytische Darstellung von Borcarbiden

Manfred Druminski

1968

Pyrolytische Darstellung von Borcarbiden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Manfred Druminski

aus

Hohenlimburg

München 1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Univ.Doz Dr. Eberhard Amberger
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Dr.rer.techn.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24.11.68

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit entstand unter Anleitung von

Herrn Univ.Doz. Dr.rer.nat. Eberhard Amberger

in der Zeit von April 1966 bis Juli 1967 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

Mein hochverehrter Lehrer unterstützte mit zahlreichen wertvollen Diskussionen und Anregungen sowie fachlichen und persönlichen Förderungen die Durchführung dieser Arbeit. Ihm bin ich in großer Dankbarkeit verbunden.

Dem Direktor des Anorganischen Instituts,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Dr.rer.techn.h.c. Egon Wiberg

danke ich für die großzügige Überlassung von Institutsmitteln und Förderung der vorliegenden Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Anschaffung wertvoller Geräte.

Die Röchling'sche Eisen- und Stahlwerke GmbH (Völklingen-Saar) ermöglichte mir Mikrosondenmessungen an besonders interessierenden Proben. Dafür sage ich meinen herzlichen Dank.

Herrn Prof.Dr.R.Klement und Herrn Dr.U.Klement danke ich für die Möglichkeit zur Anfertigung von DEBYE-SCHERRER- bzw. WEISSENBERG-Aufnahmen.

Bei Herrn A. Ochs möchte ich mich für die Anfertigung komplizierter Glasapparate bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch meinen Kollegen im hiesigen Arbeitskreis, insbesondere Herrn Dr.W.Dietze, für fruchtbare Diskussionen und Hinweise.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einführung 1

1. Einleitung 1
2. Übersicht über bisher bekannte Borcarbide 2
   a) $B_{12}C_3$ / $B_{13}C_2$ 2
   b) Weitere Borcarbide 6
3. Aufgabenstellung 8

II. Zur Bildung von Borcarbiden durch Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4 11

1. Beschreibung der Ergebnisse 11
   a) Die Ausgangssubstanzen 11
   b) Die Apparatur 13
   c) Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4 15
   d) Bor-Kohlenstoff-Abscheidungen und deren Untersuchung 17
   e) Röntgenographische Untersuchungen 31
   f) Vergleichende Mikrosonden-Untersuchungen 38
   g) Diskussion der Ergebnisse 40
   h) Zusammenfassung und Ausblick 54
2. Beschreibung der Versuche 58
   a) Darstellung der Ausgangsverbindungen 58
      Versuch 1: Darstellung von CJ_4 58
      Versuch 2: Reinigung von CJ_4 durch Sublimation 58
      Versuch 3: Darstellung von BJ_3 60
      Versuch 4: Reinigung von BJ_3 durch Ausfrieren in n-Hexan 61
   b) Versuchsanordnung für eine gemeinsame Pyrolyse von BJ_3 und CJ_4 .. 62
      Versuch 5: Konstruktion einer geeigneten Zersetzungsapparatur ... 62
   c) Gemeinsame Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4 bei 900° an 0,5 mm starken Tantaldrähten 65
      Versuch 6: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (400 bis 1)/1 (Orientierungsversuch) 65
      Versuch 7: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (100 bis 50)/1 68
      Versuch 8: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ 100/1 69
      Versuch 9: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (30 bis 10)/1 70

Versuch 10: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ (7 bis 2)/1 72
Versuch 11: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ 1/1 73

d) Gemeinsame Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4 bei 1000° an 1 mm starken Tantaldrähten 75
Versuch 12: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ (400 bis 1)/1 (Orientierungsversuch) 75
Versuch 13: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ (30 bis 10)/1 77
Versuch 14: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ (5 bis 1)/1 79
Versuch 15: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ 2/1 81

e) Gemeinsame Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4 bei 1100° an 1 mm starken Tantaldrähten 82
Versuch 16: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ (400 bis 1)/1 (Orientierungsversuch) 82
Versuch 17: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ 20/1 84
Versuch 18: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ 2/1 85
Versuch 19: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ (15 bis 10)/1 87
Versuch 20: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
BJ_3/CJ_4 ~ 10/1 89

3. Anhang 92
Zusammenstellung der Dichten von Bormodifikationen, pyrolytischen Kohlenstoff-Formen und von Bor-Kohlenstoff-Phasen 92

4. Literaturverzeichnis 93

I. Einführung

1. Einleitung

Es hat sich in der Chemie eingebürgert, die Bor-Kohlenstoff-Phase B_4C (oder besser: $B_{12}C_3$, siehe unten) generell als "Borcarbid" zu bezeichnen. Die Verbindung wurde zuerst als Nebenprodukt bei der Darstellung von Metallboriden im Kohletiegel beobachtet (1); ihre wahre Zusammensetzung war lange Zeit unbekannt. Als erster dürfte H.JOLY im Jahre 1883 Borcarbid isoliert haben, das er noch als ein B_3C ansah (2). Seit den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts erschienen verschiedene Arbeiten über Carbide des Bors mit wechselnder Zusammensetzung. So glaubte O.MÜHLHAEUSER (3) 1894 durch Schmelzen von Borsäure mit überschüssigem Kohlenstoff im elektrischen Lichtbogen BC bzw. B_2C_2 in graphitartigen Massen erhalten zu haben; jedoch stellten sich diese bereits 1906 als ein Gemisch von "Borcarbid" und Graphit heraus (4). H.MOISSAN (5) beschrieb 1894 ein Carbid des Bors der Zusammensetzung B_6C, durch Kristallisation von Bor und Kohlenstoff aus Silber- oder Kupferschmelzen (6) oder auch aus den Komponenten im Lichtbogen unter Wasserstoffatmosphäre dargestellt. Viele darauf folgende Veröffentlichungen über Borcarbid fußten auf seiner Arbeit. Erst 1934 wurde die auch heute noch als gültig angesehene Brutto-Formel für Borcarbid, B_4C, von R.R.RIDGWAY (7) erkannt.

Industriell gewinnt man Borcarbid, $B_{12}C_3$, durch Zusammenschmelzen von Bor oder Borcarbid mit überschüssigem Kohlenstoff oder Petrolkoks im elektrischen Lichtbogen(8). Das Produkt beansprucht vor allem technisches Interesse. Es enthält bis zu 97 Gewichtsprozent $B_{12}C_3$, 2 Gewichtsprozent Bor und Graphit und hat wegen seiner großen Härte und des hohen Borgehaltes ($B_{12}C_3$: 78,28 Gew.% B) in der Chemischen Industrie und anderen Industriezweigen Bedeutung erlangt. Erinnert sei hier nur an seine Verwendung für Schneid-, Schleif- und Läppmaterialien. Weiterhin dient es als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Borhalogeniden sowie als Zwischenprodukt zur Darstellung von elementarem Bor. Auch die Kernphysik bemächtigte sich dieser Verbindung: $B_{12}C_3$ (mit 14,70 % ^{10}B) findet als "Nuclear 13" auf Blei als Schutz gegen thermische Neutronen Anwendung.

Nachdem man bemerkenswerte elektrische und piezoelektrische Eigenschaften des Borcarbids erkannt hatte, stieg das Interesse, die Verbindung auch hochrein und möglichst in Einkristallen zu erhalten. Die möglich erscheinende Verwendung für Halbleiter, Hochtemperaturthermoelemente, Halbleiterwärmewiderstände etc. ließ die Zahl der Arbeiten über Darstellung reiner Borcarbide verschiedener Formeln seit etwa 1945 stark ansteigen.

Auch die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Problem der Darstellung reiner Borcarbide. Sie soll darüber hinaus einen Beitrag zu dem bis heute noch nicht umfassend erforschten System Bor-Kohlenstoff liefern.

Der besseren Übersicht halber sei zunächst auf die wichtig erscheinenden Vertreter aus diesem System näher eingegangen.

2. Übersicht über bisher bekannte Borcarbide

a) $B_{12}C_3$ / $B_{13}C_2$

Im Jahre 1934 führten R.R.RIDGWAY (7) und F.LAVES (9) die ersten Röntgenuntersuchungen an pulverförmigem Borcarbid $B_{12}C_3$ (nach damaliger Schreibweise B_4C) aus; RIDGWAY bestimmte darüber hinaus auch den Schmelzpunkt und den spezifischen Widerstand von "B_4C" (7). 1941 entdeckten H.S.ZHDANOV und N.G.SEVAST'YANOV (10) und unabhängig davon 1943 H.K.CLARK und J.L.HOARD (11) bei genaueren Strukturuntersuchungen von "B_4C" erstmals die Anordnung der Boratome in B_{12}-Ikosaedern.

Nach diesen Autoren besteht die Borcarbid-Struktur aus linearen C_3-Ketten und Gruppen von zwölf Boratomen, die die Ecken fast regelmäßiger Ikosaeder besetzen. Diese sind in einem Rhomboeder in einem verzerrten NaCl-Typ angeordnet, wobei an die Stelle der Na-Atome die Bor-Ikosaeder und an die Stelle der Cl-Atome die C_3-Ketten zu setzen sind. Die drei C-Atome liegen auf der trigonalen Achse des Rhomboeders, die in der hexagonalen Aufstellung zugleich die c-Achse ist. Abbildung 1 zeigt die Elementarzelle des Borcarbids, $B_{12}C_3$; in Abbildung 2 ist die Anordnung der Atome im Borcarbid, $B_{12}C_3$, auf der hexagonalen (001)-Ebene bzw. der rhomboedrischen (111)-Ebene wiedergegeben.

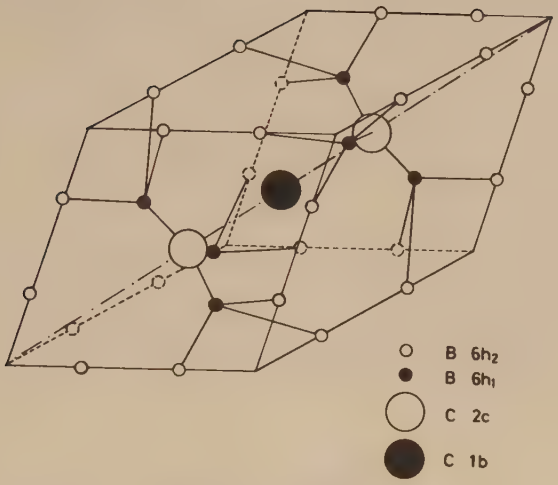

Abb. 1 Elementarzelle des Borcarbids $B_{12}C_3$

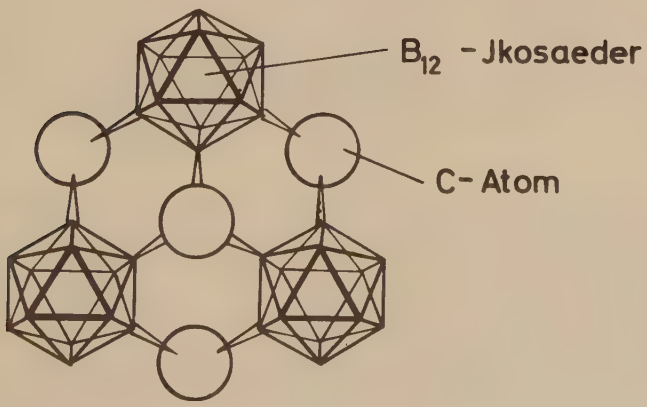

Abb. 2 Anordnung der Atome im Borcarbid, $B_{12}C_3$, auf der hexagonalen (001)-Ebene bzw. der rhomboedrischen (111)-Ebene

Die rhomboedrische Elementarzelle der Raumgruppe $R\bar{3}m$ hat die Konstanten a = 5,175 Å, $\alpha = 65^{\circ}18'$; in der hexagonalen Aufstellung der Zelle: a = 5,60 Å c = 12,12 Å. Die Einheit in der Elementarzelle ist $B_{12}C_3$. Nicht nur aus kristallographischen, sondern auch aus chemischen Gründen ist es also korrekter, von einem $B_{12}C_3$ als von einem B_4C zu sprechen, da ja die Boratome tatsächlich in B_{12}-Ikosaedereinheiten vorliegen.

Der C-C-Abstand der linearen Kohlenstoff-Dreiergruppen liegt mit 1,39 Å zwischen den Atomabständen der C-C-Einfachbindung (1,54 Å) und der C=C-Doppelbindung (1,35 Å). Danach muß in der C_3-Kette des Borcarbids ein beträchtlicher Doppelbindungsanteil vorliegen. Dafür spricht auch die Kettenstruktur, die mit einem kumulierten Allen-System vergleichbar ist.

Bezüglich der Symmetrie und Koordination sind die beiden äußeren Kohlenstoff-Atome der C_3-Kette (2c) identisch und verschieden vom inneren C-Atom (1b) der Ketten (Abb. 1). B.F.ORMONT (12) und R.D.ALLEN (13) wiesen auf die Möglichkeit hin, das 1b-Kohlenstoff-Atom der C_3-Kette durch Bor zu ersetzen. Damit würde, bei vollständiger Substitution des C-Atoms durch Bor, eine Verbindung $B_{13}C_2$ resultieren. Eine solche Phase wurde erstmals 1954 von G.S.ZDHANOV, G.A.MEERSON, N.N.ZHURAVLEV und G.V.SAMSONOV (14) beschrieben. Kernresonanzmagnetische Arbeiten von H.A.SILVER und P.I.BRAY (15) bestätigten die vorhergehenden Arbeiten endgültig.

Für eine partielle bis quantitative Substitution der mittleren Kohlenstoffatome (1b) der C_3-Ketten im $B_{12}C_3$ durch Boratome ergibt sich ein Homogenitätsbereich für das Verhältnis Bor / Kohlenstoff = 4 / 1 (keine Substitution, $B_{12}C_3$) bis 6,5 / 1 (quantitative Substitution, $B_{13}C_2$). Darüber hinaus vermag die Elementarzelle des Borcarbids $B_{12}C_3$ bis zu einer Zusammensetzung B_7C (unter Volumenvergrößerung von 3,17 %) noch Bor aufzunehmen, wie R.D.ALLEN (13) gezeigt hat. Zusätzliche Boratome könnten beispielsweise auf der dreizähligen hexagonalen Achse zwischen der C_3-Kette und den Bor-Ikosaedern untergebracht werden. Darauf haben H.K.CLARK und J.L.HOARD (11) schon hingewiesen. Mit dieser Vorstellung lassen sich einige weitere in der Literatur publizierten "Borcarbide" auf den einen $B_{12}C_3$-Strukturtyp zurückführen, beispielsweise das Auftreten eines B_6C bei E.G.KING (16)

und bei H.W.GREENWOOD (17), eines B_7C bei G.VUILLARD und A.LUQUE (18), oder eines $B_{5,66}C$ und eines B_7C bei R.D.ALLEN (13).

Im Zusammenhang mit den Bor-Kohlenstoff-Phasen $B_{12}C_3$ und $B_{13}C_2$ sei hier das α-rhomboedrische Bor erwähnt, da deren Strukturen sich sehr ähnlich sind. Das α-rhomboedrische Bor wurde 1958 entdeckt und von L.V.McCARTY und D.R.CARPENTER (19) ausführlich beschrieben. Seine rhomboedrische Elementarzelle der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit a = 5,06 Å und $\alpha = 58^{\circ}4'$ (hexagonale Zelle mit a = 4,91 Å und c = 12,57 Å) enthält 12 Bor-Atome entsprechend 1 Ikosaeder. Abbildung 3 gibt die Lagerung der Ikosaeder in der rhomboedrischen (111)-Ebene bzw. in der hexagonalen (001)-Ebene wieder.

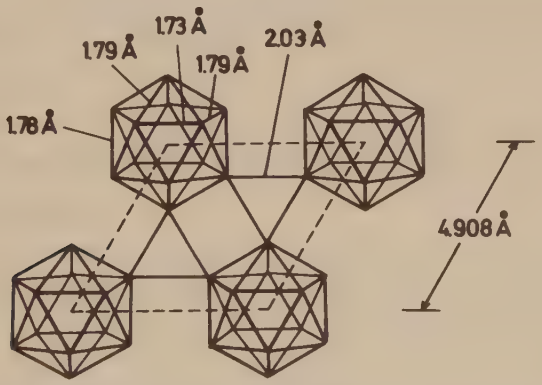

Abb. 3 Anordnung der Ikosaeder im α-rhomboedrischen Bor auf der hexagonalen (001)-Ebene bzw. der rhomboedrischen (111)-Ebene

Jeweils 6 Bor-Atome eines Ikosaeders bilden in der rhomboedrischen (111)-Ebene Dreizentrenbindungen, die anderen 6 in den Richtungen der Achsen der rhomboedrischen Elementarzelle Elektronenpaarbindungen. Der von B.F.DECKER und J.S.KASPER (20) bestimmte Bor-Bor-Abstand zwischen den Ikosaedern beträgt 2,03 Å (Dreizentrenbindung) und 1,71 Å (Direktbindung in Richtung der Achsen), innerhalb des Bor-Ikosaeders dagegen 1,73 Å und 1,79 Å.

b) Weitere Borcarbide

Der Vollständigkeit halber sollen die bisher publizierten Borcarbide, die sich vom oben behandelten Typ $B_{12}C_3$ / $B_{13}C_2$ unterscheiden, noch kurz genannt werden.

Um die Aufstellung des Phasendiagramms Bor-Kohlenstoff waren seit 1939 vor allem russische Autoren bemüht, insbesondere G.V.SAMSONOV et al. (21-23) und N.N.ZHURAVLEV (24). Die Autoren schlagen ein lückenloses Phasendiagramm für Kohlenstoffgehalte von 0 bis 80 % vor. Hier soll nur die Phase B_nC_m (mit 68-69 Gew.% C = $BC_{1,9-2}$) genannt werden, die mit der Phase $B_{12}C_3$ ein Eutektikum bei 30 bis 31 Gewichtsprozent Kohlenstoff bilden soll. Da jedoch im einzelnen weder über die Phasenzusammensetzung noch über die Menge an gebundenem Kohlenstoff Aufschluß gegeben ist, sei auf eine nähere Erörterung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

An anderer Stelle beschrieb G.V.SAMSONOV (25) ein Borcarbid $B_{12}C$, das Halbleitereigenschaften besitzen soll. Röntgenographisch ist es bisher nicht charakterisiert.

Bei einer von R.KRANZ (26) beschriebenen Phase $B_{11}C_4$, dargestellt durch Schmelzen in Graphittiegeln bei 2500°- 2800°, soll ein triklines, pseudotrigonales, pseudomonoklines Gitter vorliegen. Die Daten für die pseudomonokline Zelle sind angegeben (vgl. Tabelle 1). Daneben beschrieb KRANZ (27) ein weiteres bisher uncharakterisiertes Borcarbid der Dichte 3,0-3,1 g/cm^3, hergestellt unter Druck (7,85t/cm^2) in geschmolzenem Natrium.

Zuletzt sei noch eine von V.A.EPEL'BAUM, M.A.GUREVICH und B.F. ORMONT (28,29) veröffentlichte Phase von befremdender Phasenbreite ($B_{0,1-6,8}C$) genannt. Sie soll eine kubisch raumzentrierte Elementarzelle haben (a = 3,17 Å). Beim Zusammenschmelzen der Elemente von hohem Reinheitsgrad tritt diese Phase, von den Autoren als β-Phase bezeichnet, im Temperaturbereich zwischen 1100-2200° neben $B_{12}C_3$ (von den Autoren als α-Phase bezeichnet) auf. Bisher fehlen genaue Daten über die Zusammensetzung. Im Temperaturbereich 1900-2200° findet nach den Autoren eine wechselseitige Umwandlung der α- und β-Phasen statt.

Tabelle 1 faßt die zitierten Borcarbide zusammen.

Tabelle 1 Zusammenstellung der zitierten Borcarbide

a) $B_{12}C_3$/ $B_{13}C_2$

	rhomboedr. Zelle a (Å)	α	hexag. Zelle a (Å)	c (Å)	Literatur
$B_{12}C_3$	5,18	65°18'	5,60	12,12	(9-11)
	d = 2,52 g/cm³				
$B_{13}C_2$	5,218	65°49'	5,67	12,19	(12-15)

b) Weitere Borcarbide

$B_{12}C$	nicht weiter charakterisiert	(25)
$BC_{1,9-2}$	γ-Phase nach G.V.SAMSONOV nicht weiter charakterisiert	(23)
$B_{0,1-6,8}C$	β-Phase nach V.A.EPEL'BAUM, kubisch innenzentriert, a = 3,17 Å, d = 2,42-2,50 g/cm³	(28,29)
$B_{11}C_4$	pseudomonoklin: a = 8,784 Å, b = 5,607 Å, c = 5,172 Å β = 60°29' d = 2,496 g/cm³	(26,27)
?	d = 3,0-3,1 g/cm³ nicht weiter charakterisiert	(27)

3. Aufgabenstellung

Die Vielzahl der erwähnten Arbeiten, die sich teilweise stark widersprechen, ließ weitere Untersuchungen über Vertreter des Systems Bor-Kohlenstoff dringlich erscheinen. Es erschien aussichtsreich, daß eine Arbeitsweise bei extrem sauberen und überschaubaren Versuchsbedingungen Klärung mancher Frage bringen könnte.

Von vorneherein sollte die Verwendung von Tiegelmaterialien wegen der damit verbundenen Verunreinigung der darzustellenden Borcarbide möglichst weitgehend entfallen. Aus ähnlichen Gründen verbot sich die Darstellung im Lichtbogen. Einmal wären die Versuchsbedingungen schwer überschaubar, zum anderen würde die bei hohen Temperaturen erhebliche Löslichkeit von Kohlenstoff in beispielsweise $B_{12}C_3$ (26) die Bildung eindeutiger Phasen erschweren.

Richtungsweisend für eine erfolgversprechendere Darstellungsweise erschien eine frühere Arbeit von I.N.PRING und W.FIELDING (30). Die Autoren erhielten schon 1909 beim Überleiten eines BCl_3-H_2-Gemisches bei 0,5 Atm. über einen elektrisch auf 1700-2200° geheizten Kohlestab Borcarbid in kristallinen Massen und Einzelkristallen. M.FORMSTECHER und E.RYSKEVIC (31) leiteten 1945 ein BCl_3-CO-Gemisch mit überschüssigem Wasserstoff über glühende Molybdän- bzw. Wolframfäden und erhielten schwarzes, kristallines Borcarbid. Kristalle von $B_{12}C_3$ bis zu 1 mm Durchmesser wurden auf Graphitfäden bei 2000° durch Reduktion von BBr_3 mit Wasserstoff erhalten (32). Erwähnt sei noch eine neuere Arbeit von S.MIERZEJEWSKA und T.NIEMYSKI (33) zur Darstellung reiner Borcarbidkristalle durch thermische Zersetzung von reinem BCl_3 und CCl_4 in Wasserstoffatmosphäre. Das Temperaturoptimum für das Kristallwachstum liegt zwischen 1550-1650°.

Bei allen zuletzt genannten Darstellungsmethoden handelt es sich um mehr oder weniger modifizierte Anwendungen des Aufwachsverfahrens von A.E.ARKEL und J.H.DE BOER (4), bei dem eine Verbindung aus der Gasphase an einer heißen Oberfläche thermisch zerlegt wird unter Abscheidung der schwer flüchtigen Komponente.

Unter prinzipiell ähnlichen Versuchsbedingungen hatten E.AMBERGER und W.DIETZE (35-37) bei der Pyrolyse von Bortrijodid an Tantaldrähten schöne Erfolge bezüglich der Darstellung des α-rhomboedrischen roten Bors. Ausgehend von der großen strukturellen Ähnlichkeit zwischen dieser Bormodifikation und Borcarbid, $B_{12}C_3$, lag der Gedanke nahe, in analoger Weise durch gemeinsames Aufwachsen von Bor und Kohlenstoff auf erhitzten Tantaldrähten zu reinen Borcarbiden zu gelangen.

Um dieses in möglichst einfacher und übersichtlicher Weise auszuführen, wurde von vorneherein daran gedacht, ausschließlich Bortrijodid und eine noch zu wählende geeignete Kohlenstoffverbindung gemeinsam zu pyrolysieren, da ausdrücklich versucht werden sollte, die (bisher) günstigste Bildungsweise für das α-rhomboedrische Bor im Hinblick auf die mögliche Bildung des strukturell ähnlichen $B_{12}C_3$ nachzuvollziehen. Da BJ_3 zum Unterschied von BBr_3 und BCl_3 auch bei Abwesenheit von Wasserstoff bei der Pyrolyse Bor liefert (siehe unten), konnte die Verwendung von zusätzlichem H_2 entfallen; dadurch konnten gleichzeitig zusätzliche Verunreinigungen durch H_2 ausgeschlossen und die sonst nötige Variation des Wasserstoffpartialdruckes umgangen werden. Für BBr_3 oder BCl_3 liegen die Gleichgewichte für die Pyrolysenreaktion

$$BX_3 \text{ (gasf.)} \rightleftharpoons B \text{ (krist.)} + 3/2\ X_2 \text{ (gasf.)}$$

insbesondere für X = Cl viel ungünstiger als für Bortrijodid. Eine Wasserstoff-Beimischung gemäß

$$BX_3 \text{ (gasf.)} + 3/2\ H_2 \rightleftharpoons B \text{ (krist.)} + 3HX \text{ (gasf.)}$$

ließe dagegen selbst aus Bortrichlorid schon bei 1000° Bor abscheiden (38).

Das thermische Gleichgewicht der Reaktion

$$BJ_3 \text{ (gasf.)} \rightleftharpoons B \text{ (krist.)} + 3/2\ J_2$$

liegt jedoch besonders günstig, da bei 1100° mit etwa 50-prozentiger Dissoziation gerechnet werden kann.

Als Kohlenstoffkomponente erschien nach Ergebnissen der eigenen Diplomarbeit Kohlenstofftetrajodid geeignet (39). Diese Verbindung zersetzt sich im Temperaturbereich zwischen 800 - 1100° und liefert insbesondere in Gegenwart von Bor- bzw. Aluminiumtrijodid reinen amorphen Kohlenstoff (99,8 %). Nach den gefundenen Pyrolyseprodukten scheint die Zersetzung zunächst (bei Temperaturen bis zu 130°) folgendermaßen abzulaufen:

$2\ CJ_4 \longrightarrow C_2J_4 + 2\ J_2$ vgl. I.U.NEF (40) und H.MOISSAN (41)

$C_2J_4 \rightleftharpoons C_2J_2 + J_2$ vgl. R.SCHENK und I.LITZENDORFF (42)

Das Dijodacetylen zersetzt sich wahrscheinlich bei wachsender Temperatur weiter in Kohlenstoff und Jod, wobei zunächst mehr oder weniger Jod in der Kohlenstoff-Abscheidung eingeschlossen bleibt, das sich bei Temperatursteigerung allmählich verflüchtigt. So wurden beispielsweise folgende C-J-Atomverhältnisse gefunden, schematisch:

$CJ_4\ (\longrightarrow C_2J_4 \longrightarrow C_2J_2)$ Temp. $\leq 130°$

$\xrightarrow{130°} C_{3,96}J \xrightarrow{520°} C_{29,4}J \xrightarrow{600°} C_{37,2}J \xrightarrow{800°} C_{200-260}J$

Wurde dagegen bei Anwesenheit geringer Mengen AlJ_3 gearbeitet, so wurde nach der Pyrolyse das Verhältnis C/J = 6590 : 1 gefunden. Bemerkenswert ist die katalytische Wirkung des AlJ_3 auf den CJ_4-Zerfall, was durch die Atomverhältnisse im obigen Schema gut zum Ausdruck kommt.

Kohlenstofftetrajodid erschien nicht zuletzt deshalb vorteilhaft, weil bei einer gemeinsamen Pyrolyse von BJ_3 und CJ_4 im Zersetzungsgefäß außer Bor und Kohlenstoff nur ein einziges weiteres Element anwesend ist und somit besonders leicht zu überblickende Verhältnisse vorliegen.

Bezüglich der Pyrolysenunterlage konnte auf eigene Erfahrungen zurückgegriffen werden. Tantal, das sich bei der Abscheidung von Bor aus BJ_3 bestens bewährte (37), erwies sich auch für die CJ_4-Pyrolyse als günstig (39). Es hat den Vorteil, daß es durch JOULEsche Wärme leicht aufheizbar, leicht zu bearbeiten und gegen den chemischen Angriff des Bors, Kohlenstoffs und des Jods (siehe unten) äußerst resistent ist.

Weiterhin war ein Pyrolysengefäß zu konstruieren, das möglichst einfach und dabei vielseitig verwendbar war. So mußte es u.a. gestatten, beide Komponenten gleichzeitig zu pyrolysieren. Auf Hähne sollte in Umgebung der Pyrolysen-Zone verzichtet werden, um durch Erwärmung des Schliffettes bedingte mögliche Verunreinigungen fernzuhalten.

Mit der Wahl einer Pyrolysenunterlage aus Tantal war wegen der zu erwartenden verstärkten Tantalboridbildung ab etwa 1100° von vorneherein die obere Grenze für die Pyrolysentemperatur festgelegt (37). Darüber wird noch eingehend zu sprechen sein. Andererseits erschien es interessant, gerade bei Temperaturen unterhalb 1100° Borcarbidabscheidungen zu untersuchen, da hierüber noch keine Veröffentlichungen vorliegen.

II. Zur Bildung von Borcarbiden durch Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4

1. Beschreibung der Ergebnisse

a) Die Ausgangssubstanzen

Aus den eingangs erwähnten Gründen kamen als Kohlenstoff-Komponente Kohlenstofftetrajodid und als Bor-Komponente Bortrijodid in Frage.

Zur Darstellung von Kohlenstofftetrajodid wurde das Verfahren nach H.SOROOS und J.B.HINCAMP (43) gewählt (Versuch 1). Es verläuft nach der Reaktionsgleichung

$$CCl_4 + 4\ CH_3J \xrightleftharpoons{AlCl_3} CJ_4 + 4\ CH_3Cl$$

und gestattet durch Abdestillation des entstehenden Methylchlorids die weitgehende Verschiebung der Reaktion auf die rechte Seite der Gleichung. Die Ausbeuten lagen über 80 % und erschienen befriedigend. Vorteilhaft war auch, daß das Kohlenstofftetrajodid nach entsprechender Behandlung ziemlich rein vorlag. Esbedurfte allerdings einer Abtrennung des erwünschten Produktes von $Al(OH)_3$, das durch die Darstellungs-

weise bedingt anfiel (vgl. Versuche 1,2). Dies konnte durch Sublimation durch Quarzwolle bewerkstelligt werden, die das flockige $Al(OH)_3$ völlig zurückhielt (Versuche 2 und 5).

Eine ideale Reinigung durch Zonenschmelzen verbot sich, da CJ_4 sich unterhalb seines Schmelzpunktes zersetzt.

Bortrijodid wurde aus Reinheitsgründen nicht aus den Elementen dargestellt, sondern aus Natriumboranat (durch Mahlen aktiviert) und Jod unter reinsten Bedingungen in n-Hexan ("Für Chromatographie") hergestellt (Versuch 3). Es handelte sich hierbei um ein modifiziertes Verfahren nach T.RENNER (44). Die Reaktionsgleichung kann folgendermaßen formuliert werden:

$$3\ NaBH_4 + 8\ J_2 \longrightarrow 3\ BJ_3 + 3\ NaJ + 4\ HJ + 4\ H_2$$

Niedrige Reaktionstemperaturen erwiesen sich dabei sowohl für die Reinheit und die Ausbeute des erhaltenen BJ_3 als vorteilhaft. Die Verunreinigungen wurden nach W.DIETZE (37) durch Ausfrieren aus n-Hexan bei -50° entfernt. Das ausgefrorene Bortrijodid ließ sich durch Umsublimieren in sehr reiner Form erhalten (Versuch 4).

Da es nicht möglich ist, CJ_4 durch Zonenschmelzen zu reinigen, erschien es wenig sinnvoll, eine solche extreme Reinigung mit dem erhaltenen BJ_3 vorzunehmen. Aus diesem Grunde wurde nur umsublimiertes BJ_3 eingesetzt.

Abbildung 4 zeigt die Dampfdruckkurven für BJ_3 und CJ_4. Bekannt sind nur die Dampfdrücke für flüssiges Bortrijodid (ausgezogener Kurventeil). Die Dampfdrücke für kristallisiertes BJ_3 (gestrichelter Kurventeil) wurden aus thermodynamischen Daten abgeschätzt (37); die für kristallisiertes CJ_4 wurden teils aus schwankenden Literaturangaben, teils aus den Versuchsbeobachtungen (Versuch 2) abgeschätzt.

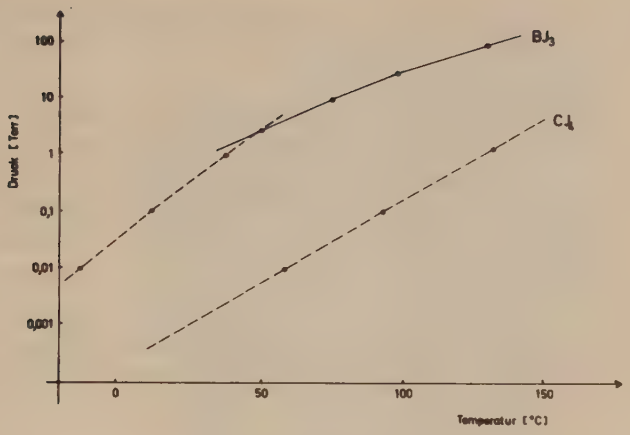

Abb. 4 Dampfdruckkurven für BJ_3 und CJ_4

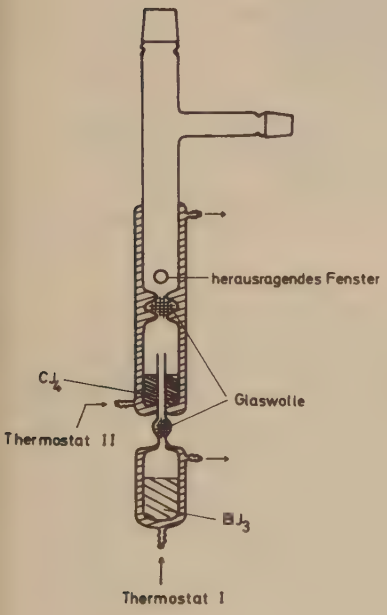

Abb. 5 Zersetzungsgefäß für gemeinsame Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4

b) Die Apparatur

Um in einer nach dem Verfahren von A.E.VAN ARKEL und J.H.DE BOER (34) analogen Weise abzuscheiden bedarf es eines geeigneten Zersetzungsgefäßes und einer Anordnung, die es gestattet, in dieses die zur Erhitzung notwendigen Stromzuführungen einzubringen. Es wurden mehrere Gefäße konstruiert, unter denen sich das in Abbildung 5 gezeigte am geeignetsten herausstellte. Das Zersetzungsgefäß aus Duranglas, auf dessen Einzelheiten im Versuchsteil eingegangen wird (Versuch 5), erlaubte die Aufnahme der beiden zu pyrolysierenden Ausgangsverbindungen BJ_3 und CJ_4, weiter deren Sublimation durch Einstellung zweier verschiedener Thermostatflüssigkeiten während eines Versuches. Ein nach vorne hervorspringendes Fenster gestattete die optische Bestimmung der Temperatur

auch während langer Versuchszeiten, ohne Störungen durch Beschläge, insbesondere Kohlenstoffbeschläge.

Als Stromzuführungen wurden HV-dichte, kühlbare Tantal-Schliffkerne mit Tantalzuleitungen zur Pyrolysenunterlage benutzt, die näher im Versuchsteil beschrieben sind (Versuch 5). Sie gestatteten es, auch bei höheren Abscheidungstemperaturen unter Hochvakuum zu arbeiten und mit Sicherheit Lufteinbrüche unmöglich zu machen. Die ausgezeichneten Bearbeitungseigenschaften des Tantals erleichterten die Herstellung guter Stromkontakte. Die befestigten Tantal-Drähte konnten nach jeder Abscheidung sehr einfach herausgenommen werden, da der Abscheidungsteil nur über einen Schliff mit dem Zersetzungsgefäß verbunden war.

Zur Temperaturmessung diente ein Mikro-Strahlungspyrometer, mit dem stets die Strahlungstemperatur bestimmt wurde. Die wahre Temperatur liegt beispielsweise für Tantal bei 1000° um etwa 80° über der Strahlungstemperatur. Die Verhältnisse für das Bor und Borcarbid, $B_{12}C_3$, sind nicht bekannt, jedoch scheinen sie ähnlich wie beim Tantal zu sein (Versuch 14). Bei Kohlenstoff bzw. Graphit als wesentlich idealerem schwarzen Strahler liegen dagegen Strahlungstemperatur und wahre Temperatur ziemlich nahe zusammen. Außerdem spielt die Oberflächenbeschaffenheit des glühenden Stoffes eine Rolle. Sieht man hiervon ab, so gestattet die optische Messung eine Reproduzierbarkeit von $\pm$ 5° (bei 1000°).

Wie das Zersetzungsgefäß bestanden alle übrigen Glasteile der Apparatur aus Duranglas und waren durch Normal-Schliffe miteinander verbunden. Als Schliffett wurde KEL-F-Wachs, ein perfluorierter Kohlenwasserstoff, verwendet, das sich bestens bewährte. Jod und nicht abreagiertes Borjodid sowie Zersetzungsprodukte von Kohlenstofftetrajodid wurden in einer U-Falle aufgefangen, in der sie, mit flüssigem Stickstoff gekühlt, sukzessive von unten beginnend aufgefangen wurden. Zwischen Pumpensystem und Zersetzungsgefäß waren weitere Kühlfallen eingeschaltet. Während eines Versuches war die Quecksilberdiffusionspumpe dauernd in Betrieb.

In Abbildung 6 ist die vollständige Zersetzungsapparatur mit Stromeinführungen wiedergegeben.

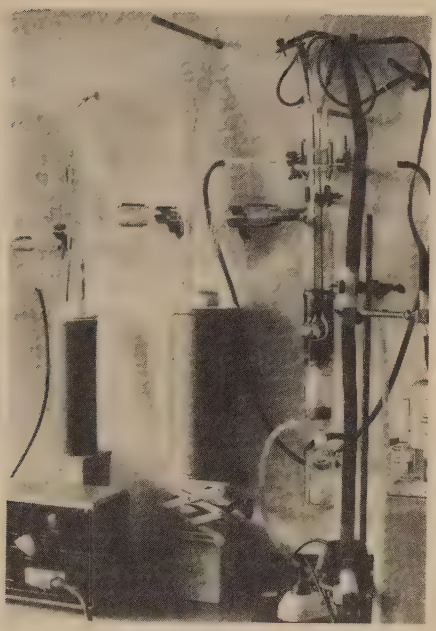

Abb. 6 Vollständige Zersetzungsapparatur mit Stromeinführungen. Dieselbe Apparatur ist in Abb.22 im Schema wiedergegeben.

c) Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4

In der beschriebenen Apparatur wurden nun systematisch Pyrolysen an Tantaldrähten unter verschiedenen Bedingungen im Temperaturbereich 900 - 1100° durchgeführt. Die untere Temperaturgrenze war dabei durch die hier verringerte Abscheidungsgeschwindigkeit von Bortrijodid bestimmt (37), weiterhin durch die gewünschte Reaktion des Bors mit der Tantal-Pyrolysenunterlage zu Tantalborid TaB_2. Diese sehr dünne, nicht diffundierende TaB_2-Schicht ist als eigentliches Substrat für die anschließend aufgewachsenen Bor-Kohlenstoff-Phasen anzusehen. Sie war notwendig zur guten Haftung der weiteren Abscheidungen; die mit wachsenden Abscheidungstemperaturen zunehmende Haftbarkeit der Abscheidungen ließ sich nur auf die Bildung dieser TaB_2-Schicht zurückführen. Die obere Temperaturgrenze war dagegen durch zu starke Reaktion mit der

der Tantal-Pyrolysenunterlage bestimmt. Hier war infolge zu starken Verbrauches von Tantal durch die Bildung von TaB_2 ein Durchbrennen des Tantaldrahtes zu befürchten.

Nach dem Gesagten wurde demnach zunächst immer mit einer Borabscheidung begonnen. Es wurden als Pyrolysenunterlage dabei Tantaldrähte zweier Abmessungen gewählt, 0,5 mm Ø bei Temperaturen unterhalb 1000° (Versuche 6-11), 1 mm Ø bei höheren Temperaturen (Versuche 12-20). Auf diese Weise sollte einmal einer möglichen Stromunterbrechung durch zu starke Reaktion des Bors mit der Unterlage vorgebeugt werden; andererseits war, wie oben schon angedeutet, die Bildung dünner TaB_2-Schichten durchaus erwünscht, da hierdurch die Resistenz der Unterlage (TaB_2 gilt als chemisch äußerst resistentes Material) und weiterhin die Haftbarkeit der gesamten Abscheidung erhöht wurden.

Nach gewisser Zeit wurde der Dampfdruck des CJ_4 durch Erwärmen der umgebenden Thermostatflüssigkeit erhöht und somit Bor und Kohlenstoff im jeweils wechselnden Verhältnis gleichzeitig abgeschieden. Anfangs wurde durch sukzessive Steigerung des CJ_4-Partialdruckes (bei etwa konstantem BJ_3-Partialdruck) angestrebt, das Spektrum möglicher Verbindungen zwischen Bor und Kohlenstoff möglichst in einem Versuch zu erhalten. Nach solchen orientierenden Experimenten wurde dann für bestimmte Partialdruckverhältnisse über längere Versuchsdauer Konstanz angestrebt, um die erwünschten Phasen in größerer Menge zu erhalten und somit ihre Untersuchung zu vereinfachen.

Die Konstruktion des Pyrolysengefäßes erwies sich für den gewünschten Zweck als gut. Durch die enge Verbindung zwischen BJ_3- und CJ_4-Vorratsteil und darin eingebrachte Glaswolle konnte eine Sublimation des zum Teil stark erwärmten CJ_4 (bis 140° Badtemperatur) in den kühleren BJ_3-Vorratsteil verhindert werden. Außerdem gestattete die Einbringung von Glaswolle zwischen CJ_4-Vorratsteil und eigentlicher Pyrolysenzone das Zurückhalten von flockigem $Al(OH)_3$ aus dem Kohlenstofftetrajodid (Versuch 5).

Durch das herausragende Schaufenster war es auch bei langen Versuchszeiten möglich, die Drahttemperatur einwandfrei zu messen, während die inneren Gefäßwandungen der Pyrolysenzone besonders bei Versuchen mit erhöhtem CJ_4-Partialdruck völlig von abgeschiedenem Kohlen-

stoff geschwärzt waren, so daß durch die Gefäßwandung eine Temperaturmessung unmöglich war.

Die bei den Versuchen erhaltene Zersetzungsprodukte von CJ_4, wie C_2J_4 und C_2J_2, die mit nicht abreagiertem BJ_3 in der U-Falle aufgefangen waren, interessierten im Rahmen dieser Arbeit nicht und wurden verworfen, ohne biespielsweise BJ_3 zurückzugewinnen. Dies geschah vor allem wegen der Explosivität von C_2J_2.

d) Bor-Kohlenstoff-Abscheidungen und deren Untersuchung

Die Abscheidungen, je nach Versuchsdauer 1 - 4 mm auf der Unterlage aufgewachsen, wurden nach vorsichtiger Entnahme des Abscheidungsteils aus dem Zersetzungsgefäß von der Tantalunterlage gebrochen und mikroskopisch, röntgenographisch, analytisch und auf ihre Dichte hin untersucht.

Bei der mikroskopischen Untersuchung erwies sich kurzzeitiges Anätzen mit konzentrierter warmer Salpetersäure besonders aufschlußreich. Auf diese Weise konnten die einzelnen Strukturen teilweise freigelegt und besser sichtbar gemacht werden. Von besonders interessierenden Bruchstücken wurden nach Einbetten in Kunstharzmasse Schliffe angefertigt. Auf diese Weise gelang es, die einzelnen Strukturen, teilweise sogar Einkristalle sehr schön sichtbar zu machen.

Für die röntgenographische Untersuchung dienten zur eindeutigen Identifizierung der entstandenen Bormodifikationen bzw. kristallinen Borcarbids DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen, die von kleinen polykristallinen Proben gemacht wurden. Sie reichten für diesen Zweck im allgemeinen aus. In einigen Fällen wurden von einzelnen Kristallen Drehkristall- und WEISSENBERG-Aufnahmen angefertigt.

Die analytischen Untersuchungen mit Hilfe der Kohlenstoff-Verbrennungsanalyse gelangen nur in einzelnen Fällen bei amorphen Bor-Kohlenstoff-Gemischen. Kristallisiertes Borcarbid ließ sich trotz Zuschlag von V_2O_5 nicht völlig verbrennen. Außerdem waren die interessierenden Abscheidungsprodukte teilweise zu klein und vor allem wegen der großen Härte nicht einwandfrei zu isolieren, um eine solche Bestimmung durch-

führen zu können. So war es von großem Vorteil, für die wichtigsten Abscheidungen Untersuchungen an Mikro-Elektronensonden durchführen zu können und zwar mit den Geräten MS 46 der französischen Firma CAMECA sowie JXA-3A der japanischen Firma YEOL.

Die Dichtebestimmungen wurden nach der Schwebemethode in Kohlenstofftetrachlorid-Bromoform-Gemischen durchgeführt und ergaben so sehr genaue Werte.

Zunächst seien die Ergebnisse kurz in Tabelle 2 wiedergegeben, um den Überblick über die nachfolgend beschriebenen Pyrolysenprodukte zu vereinfachen. Sodann sollen die Phasen hinsichtlich ihrer Entstehungsbedingungen sowie ihrer näheren Charakterisierung einzeln besprochen werden.

Tabelle 2 Bor- und Borcarbidbildung bei verschiedenen Versuchsbedingungen (Versuchsnummern siehe Text; Borcarbide als einfachste Formeln angegeben)

Dampfdruck-verhältnis	Pyrolysentemperatur		
BJ_3/CJ_4	900°	1000°	1100°
400/1	α-B	β-B	β-B
(100 bis 50)/1	B_8C o-rhomb.	gelb-bräunl. Phase	gelb-bräunl. Phase
(50 bis 15)/1	gelb-bräunl. Phase	gelb-bräunl. Phase	gelb-bräunl. Phase
10/1	gelb-bräunl. Phase	gelb-bräunl. Phase	$B_{16}C$ tetrag.
(7 bis 2)/1	B, C amorph	B_4C, amorph mit B, C amorph	B_4C, krist. mit B, C amorph
1/1	B, C amorph	B, C amorph	B, C amorph

Tabelle 2 zeigt die gefundenen Produkte mit den korrespondierenden Abscheidungstemperaturen und den jeweils vorherrschenden Partialdruckverhältnissen (BJ_3/CJ_4). Diese sind aus den Dampfdruckkurven (Abbildung 4) und den verwendeten Heiztemperaturen der beiden Thermostaten für den BJ_3- bzw. CJ_4-Vorratsteil des Zersetzungsgefäßes abgeschätzt. Nähere Einzelheiten vgl. Beschreibung der Versuche. Die Angaben sind etwas vereinfacht, da die verschiedenen Übergänge zwischen den einzelnen Phasen nicht berücksichtigt sind.

Es war zunächst eindeutig festzustellen, daß zwei Faktoren die Art der Abscheidung wesentlich beeinflußten. Dies war einmal die Abscheidungstemperatur und zum anderen das Partialdruckverhältnis der Ausgangsverbindungen BJ_3 und CJ_4.

So unterschieden sich hinsichtlich der Struktur des zunächst abgeschiedenen Bors die Ergebnisse bei Abscheidungstemperaturen von 900° und 1000° (sowie darüber) wesentlich. Für den Temperaturbereich von 900° (Versuche 6-11) fand sich in jedem Falle praktisch nur die α-rhomboedrische Form; bei Abscheidungstemperaturen von 1000° (Versuche 12-15) und 1100° (Versuche 16-20) dagegen nur β-rhomboedrisches Bor. Die rote α-Bor-Form lag nahezu ausschließlich vor, wenn bestimmte Versuchsbedingungen gegeben waren (Versuche 7,8). Andere Bormodifikationen fanden sich praktisch nicht, wenn man von wenigen schwarzgrauen tetragonalen Bor-II-Kuppen absah. Diese, wie amorphes Bor von schwarzem, spiegelhaften Aussehen, traten bei den Versuchen in nur sehr geringen Mengen zum Drahtende hin auf, unter Umständen bedingt durch dort herrschende andere Versuchsbedingungen, wie übermäßige Erhitzung durch zu weilen zu großen Widerstand an den Stromkontakten. Die Bildung von tetragonalem Bor II war durch erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit charakterisiert, wie schon W.DIETZE (37) beobachtet hatte. Abbildung 7 zeigt einige tetragonale Bor-II-Kuppen zum Drahtende hin, die Kristalle liegen dort neben der weiter unten besprochenen Bor-Kohlenstoff-Phase $(B_{12})_8C_{12}$ bzw. B_8C vor.

Das amorphe sowie das tetragonale Bor waren jedoch vernachlässigbar, verglichen mit der Einheitlichkeit der α-Bor-Bildung über den weitaus größten Teil der betreffenden Schicht.

Abb. 7 Bor-Kohlenstoff-Abscheidung in Aufsicht: tetragonale Bor-II-Kuppen zum Drahtende hin, daneben orthorhombische $(B_{12})_8C_{12}$-Kristalle (Vergrößerung ~ 10 x)

Abb. 8 Bor-Kohlenstoff-Abscheidung im Querschnitt: an der (schwarz erscheinenden) inneren kreisrunden Stelle befand sich ursprünglich der Ta-Draht. Man erkennt einzelne radial von der Mitte weggewachsene α-Bor-Einzelkristalle. Diese verlaufen teilweise bis zur Oberfläche, teilweise gehen sie in die orthorhombische Phase $(B_{12})_8C_{12}$ über (Übergänge hier nicht sichtbar; weitere Einzelheiten hierzu s. Abb. 10) (Vergrößerung ~ 15 x).

Das α-rhomboedrische Bor zeigte sich besonders nach kurzem Anätzen schön kristallin. Die Kristalle (bis zu 1,5 mm Länge, 0,3 mm Dicke) waren strahlenförmig vom Substrat weg teils bis zur Oberfläche gewachsen, teils gingen sie in die noch zu besprechende Phase $(B_{12})_8C_{12}$ über (s. Abb.8). Sie traten häufig als Säulen und verzwillingt auf, daneben auch in Tafeln oder kompakten rhomboedrischen Kristallen. Die letzteren waren von beachtlicher Härte und Festigkeit. Die Dichtebestimmung (gemessen: d = 2,46 g/cm^3) ergab einen Wert, der mit der in der Literatur angegebenen Dichte sehr gut übereinstimmt(19,37). Desgleichen zeigten angefertigte DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen Linien (bzw. Einkristall-Reflexe) und Intensitäten, die in guter Übereinstimmung mit den von B.F.DECKER und J.S.KASPER (20) stehen.

Das bei 1000° (Versuche 12-15) und bei 1100° (Versuche 16-20) zunächst abgeschiedene Bor zeigte mikroskopisch keine kristallinen Eigenschaften, die röntgenographische Untersuchung ließ jedoch eine eindeutige Zuordnung zum β-rhomboedrischen Bor zu (45). Auch die gemessene Dichte von 2,35 g/cm^3 stimmte mit der berichteten überein (46).

Die angedeutete Abhängigkeit vom Parialdruckverhältnis der Ausgangsverbindungen BJ_3 und CJ_4 zeigte sich bei einer Abscheidungstemperatur von 900° insbesondere in den Versuchen 7 und 8. Hier trat bei einem Dampfdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (100 bis 50)/1 eine schwarze kristalline Phase auf, die schön einheitlich auf dem zuvor abgeschiedenen α-Bor aufgewachsen war. Abbildung 9 zeigt die Oberfläche der Abscheidung. Nur an den Drahtenden traten die schon erwähnten tetragonalen Bor-II-Kuppen auf (vgl. auch Abbildung 7). Die kristalline Phase unterschied sich deutlich vom darunterliegenden α-Bor. Dies konnte auch durch kurzes Anätzen mit warmer Salpetersäure deutlich gemacht werden: während die kristalline rote α-Bor-Schicht kaum angegriffen war, wurde die obere Schicht leichter abgelöst und erschien danach weiterhin schwarz. Ihre Kristalle waren mit denen der α-Bor-Schicht an der Grenzfläche verwachsen, was schon auf gewisse strukturelle Verwandschaft schließen ließ. Abbildung 10 zeigt ein in Kunstharzmasse eingebettetes angeschliffenes Bruchstück aus einer solchen Abscheidung nach dem Anätzen; die Verschiedenartigkeit von (einheitlich erscheinendem) α-Bor und der darauf aufgewachsenen orthorhombischen Phase $(B_{12})_8C_{12}$ (siehe unten) ist gut erkennbar.

Abb. 9 Bor-Kohlenstoff-Abscheidung in Aufsicht: kristallines $(B_{12})_8C_{12}$ (orthorhombisch) (Vergrößerung ~ 10 x)

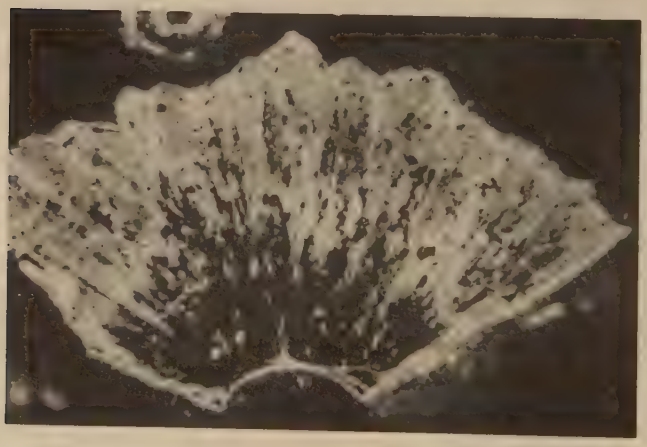

Abb. 10 Eingebettete Bor-Kohlenstoff-Abscheidung im Querschnitt (Bruchstück), angeschliffen und angeätzt: in der Nähe des nicht gezeigten Tantaldrahtes α-Bor (auf dem Bild nahezu einheitlich schwarz erscheinend) mit $(B_{12})_8C_{12}$-Kristallen verwachsen (Vergrößerung ~ 40 x).

Es fanden sich viele Einkristalle (Länge: bis zu 1,5 mm, maximale Dicke: 0,8 mm). Sie ließen sich allerdings nicht in dieser Größe isolieren, da sie infolge großer Härte der Kristallkonglomerate beim Isolieren zumeist zerbrachen. Dabei erschwerten für Kristalle untypisch runde Bruchkanten und die geringe Größe ihre morphologische Untersuchung sehr. Insofern konnten nur Röntgenuntersuchungen weiterführen, wonach die gefundenen Interferenzen mit keiner der bisher bekannten Bormodifikationen und nicht mit Borcarbid ($B_{12}C_3$) übereinstimmten. Demnach mußte hier eine neue Phase vorliegen; nach Drehkristall- und WEISSENBERG-Aufnahmen erwiesen sich die Kristalle zum orthorhombischen System gehörend. Für die Gitterparameter der Elementarzelle ergab sich:

$$a = 17{,}93\ \text{Å}$$
$$b = 8{,}80\ \text{Å}$$
$$c = 5{,}085\ \text{Å}.$$

Die Kristalle ließen in allen untersuchten Fällen auf Zwillingsbildung schließen. Die eindeutige Zuordnung zu einer Raumgruppe war bisher nicht möglich. Hier können erst besser ausgebildete Kristalle genauere Ergebnisse bringen. (Näheres siehe: Röntgenographische Untersuchungen.)

Abbildung 11 zeigt einige Einzelkristalle bzw. Bruchstücke aus der orthorhombischen $(B_{12})_8C_{12}$-Schicht. Sie sind durch das mechanische Herausbrechen ziemlich klein geworden.

Nach Untersuchungen von Einkristallen dieser Phase mit Mikrosonden (siehe auch: Vergleichende Mikrosonden-Untersuchungen) wurde eindeutig die Anwesenheit von Kohlenstoff nachgewiesen. Danach enthält die orthorhombische Phase etwa 13 Gewichtsprozent Kohlenstoff. Dieses Ergebnis sowie der aus dem Volumen der Elementarzelle, der gemessenen Dichte von 2,42 g/cm^3 und den Röntgeninformationen über den Aufbau der Zelle theoretisch errechenbare Kohlenstoffgehalt von 12,2 Gewichtsprozent legen es nahe, diese Phase als ein B_8C (oder besser $(B_{12})_8C_{12}$, s. unten) anzusehen. Auf Einzelheiten wird in der Diskussion einzugehen sein. Fremdelemente wie Mg, Al, Si, Fe, Ta, J (Nachweisgrenze: 0,01 %) sowie Stickstoff (Nachweisgrenze: 1 %) und somit auch Sauerstoff durch einen eventuellen Lufteinbruch während der Pyrolyse konnten mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Abb. 11 Einzelkristalle und Bruchstücke aus der kristallinen $(B_{12})_8C_{12}$-Schicht (Vergrößerung ~ 60 x)

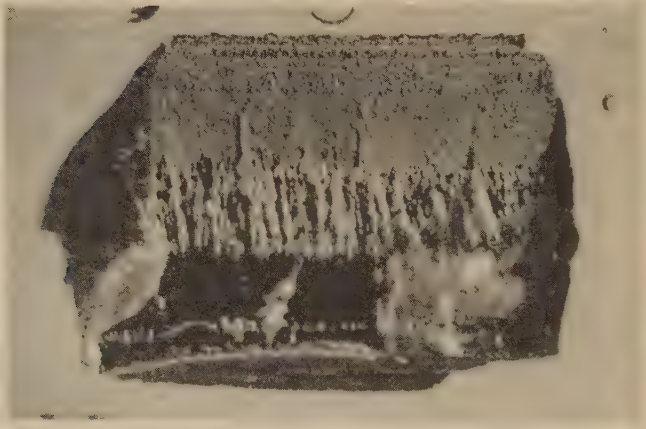

Abb. 12 Eingebettete Bor-Kohlenstoff-Abscheidung im Längsschnitt (Bruchstück), angeschliffen: gelb-bräunliche Phase (oben, grau erscheinend) auf β-Bor (unten, schwarz erscheinend), dazwischen Übergangszone (in den erkennbaren Löchern befand sich ursprünglich ebenfalls gelb-bräunliche Phase, die beim Anschleifen herausgebrochen wurde) (Vergr. ~ 15 x)

Die Phase $(B_{12})_8C_{12}$ bzw. B_8C war nur bei einer Temperatur von 900° entstanden, wenn das Dampfdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (100 bis 50)/1 betrug. Die optimalen Bildungsbedingungen lagen dabei etwa bei $BJ_3/CJ_4 \sim 100/1$ (Versuch 8). Unterhalb des Verhältnisses von 50/1 dürfte diese Phase nicht mehr entstehen (Versuche 7 und 9). Bei höheren Abscheidungstemperaturen bildete sich unter ähnlichen Dampfdruckbedingungen eine andere Phase; sie soll anschließend besprochen werden.

Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, entstand bei einer Pyrolysentemperatur von 900° innerhalb eines Dampfdruckverhältnisses $BJ_3/CJ_4 \sim$ (50 bis 10)/1 (Versuche 7 und 9), bei 1000° für $BJ_3/CJ_4 \sim$ (100 bis 10)/1 (Versuche 12,13) und bei 1100° für $BJ_3/CJ_4 \sim$ (100 bis 15)/1 (Versuche 16,17,19) jeweils eine dort als gelb-bräunliche Phase bezeichnete Abscheidung. Sie konnte durch Einhalten der angedeuteten Versuchsbedingungen über längere Versuchszeiten in ziemlicher Dicke erhalten werden (Versuche 9,13,17). Im Gegensatz zu allen anderen Abscheidungsformen der Versuche war sie recht locker und gut mechanisch lösbar. Dabei zerbröckelte sie, besonders wenn sie bei niedrigen Temperaturen entstanden war. Nach dem Anätzen zeigte sich unter dem Mikroskop eine gelbe (bei Versuchstemperaturen von 900° bzw. 1000° entstanden) bis rötlich-gelbe Schicht (bei 1100° entstanden).

Nach Röntgenuntersuchungen ergaben sich erst bei extrem langen Belichtungszeiten Hinweise auf β-rhomboedrisches Bor. Mit β-Bor standen zwar die gemessenen Dichten von 2,34-2,35 g/cm^3 in guter Übereinstimmung, nicht aber die farbliche Erscheinung nach dem Anätzen und die Weichheit der gelb-bräunlichen Schicht.

Die Frage, ob es sich bei dieser Phase um β-Bor in sehr fein verteilter Form in Gegenwart von Kohlenstoff oder um eine neue, fast noch amorphe Phase aus dem Bor-Kohlenstoff-System (mit Verwandschaft zum β-Bor) handelte, war nicht sicher zu beantworten. Bei den oberhalb 1000° entstandenen gelb-bräunlichen Schichten (Versuche 12,16) war die Untersuchung erschwert, da das zuvor abgeschiedene β-Bor teilweise stark mit der gelb-bräunlichen Schicht verwachsen war. Der sich anbietende Gedanke, die β-Bor-Röntgeninterferenzen seien auf diffundiertes β-Bor zurückzuführen, ist jedoch sicher nicht richtig, da auch die auf α-Bor aufgewachsene gelb-bräunliche Abscheidung β-Bor-Interferenzen zeigte.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes mit einer Mikrosonde erwies sich als sehr schwierig und ergab in diesem Fall nur qualitative Hinweise. Jedoch konnte die Anwesenheit von Kohlenstoff in dieser Schicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Geschätzt dürfte diese Phase etwa 5 Gewichtsprozent Kohlenstoff enthalten. Jod, Tantal (vom Substrat), Stickstoff (durch eventuelle Lufteinbrüche), ferner Silicium und Aluminium konnten auf diese Weise ausgeschlossen werden (siehe auch: Vergleichende Mikrosonden-Untersuchungen).

Abbildung 12 zeigt ein angeschliffenes Bruchstück einer Abscheidung der gelb-bräunlichen Phase. Man erkennt zwischen β-rhomboedrischem Bor (unten) und gelb-bräunlicher Phase (oben) eine stark verwachsene strahlige Übergangszone (Mitte). Aus dieser ist durch das Anschleifen die ursprünglich dort vorhandene gelb-bräunliche Phase teilweise herausgebrochen.

Wurde das Partialdruckverhältnis der Ausgangsverbindungen weiter erniedrigt bis auf etwa $BJ_3/CJ_4 \sim (7 \text{ bis } 2)/1$, so fanden sich in der mit diesen Versuchsdaten korrespondierenden Schicht bei einer Abscheidungstemperatur von 900° Bor und Kohlenstoff (Graphit) nebeneinander in röntgenographisch amorpher Form (Versuche 6,10). Die Dichte einer einheitlichen Abscheidung (Versuch 11) wurde mit 2,34-2,36 g/cm^3 bestimmt. Nach einer Kohlenstoff-Verbrennungsanalyse errechnete sich das Verhältnis Bor : Kohlenstoff = 2,2 : 1.

Höhere Abscheidungstemperaturen von 1000° zeigten dagegen einen Übergang zu mehr kristallinem Borcarbid $B_{12}C_3$ (Versuche 12,14,15); weitere Steigerung der Drahttemperatur auf 1100° lieferte mikrokristallines Borcarbid (Versuche 16,18). Einkristalle konnten nicht beobachtet werden, dagegen fand sich zumeist anwesender Kohlenstoff in graphitischer Form sowie amorphes Bor. Die am Borcarbid gemessene Dichte von 2,51 g/cm^3 stimmte gut mit den angegebenen Werten für $B_{12}C_3$ überein (vgl. Versuch 18).

Die Bildungsbedingungen für das Borcarbid $B_{12}C_3$ waren demnach bei 900° noch nicht gegeben, es entstand erst bei Temperaturen oberhalb 1000°. Mikroskopisch erwiesen sich die Bruchstücke aus der Borcarbidschicht als grau-schwarze, bzw. schwarzglänzende Teile mit zumeist abgerundeten Bruchflächen. Größere Einzelkristalle oder gar

Einkristalle waren jedoch nicht zu erhalten. Dazu bedarf es einer anderen Versuchsordnung, die es gestattet, bei noch höheren Temperaturen zu arbeiten. Bei 1100° ist jedoch die Leistungsgrenze der verwendeten Anordnung infolge zu starker Reaktion des Bors mit dem Tantaldraht erreicht.

Interessant war, daß bei weiterer Partialdruckerhöhung der Kohlenstoffkomponente CJ_4 (Verhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 1/1$) kaum mehr Borcarbid gebildet wurde (Versuche 12,14,16). Offenbar bedurfte es eines genauen Verhältnisses der beiden Jodide in der Dampfphase und somit des Angebots an B- und C-Atomen, um die $B_{12}C_3$-Gitterstruktur aufzubauen. Das Optimum für eine $B_{12}C_3$-Bildung dürfte bei der verwendeten Versuchsanordnung bei 1100° und einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 2/1$ liegen (Versuche 12,14-16,18).

Bei dem angedeuteten Partialdruckverhältnis ($BJ_3/CJ_4 \sim 1/1$) fanden sich röntgenographisch nur amorphes Bor bzw. amorpher Graphit nebeneinander. Die Erklärung ist vielleicht darin zu finden, daß das Gleichgewicht

$$BJ_3 \rightleftharpoons B + 3/2\ J_2$$

durch das stark erhöhte Jodangebot aus den Zerfallsreaktionen des CJ_4 zu stark auf die linke Seite der Reaktionsgleichung gedrängt wurde. Mit anderen Worten, die Kohlenstoffabscheidung lief der von Bor voraus. Dies schien insbesondere dann zu gelten, wenn ein gewisses Überangebot an CJ_4 in der Gasphase vorhanden war, jedoch, wenn auch eingeschränkt, bei CJ_4-Partialdrücken darunter: schließlich wurde fast immer Borcarbid ($B_{12}C_3$) mit mehr oder weniger Graphit vergesellschaftet gefunden. Nur in Versuch 18 fand sich in einer dünnen, schwarz glänzenden Schicht der Oberfläche ausschließlich Borcarbid $B_{12}C_3$. Diese diente als Standard für die Mikrosondenmessungen (siehe: Vergleichende Mikrosonden-Untersuchungen) und zur Bestimmung der Dichte (siehe oben).

Bei Temperaturen von 900 und 1000° hatte sich bis zu einem Verhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 10/1$ die besprochene gelb-bräunliche Phase gebildet (Versuche 7,9,12,13; vgl. Tabelle 2). Bei 1100° und dem gleichen Dampfdruckverhältnis entstand dagegen auf der zuvor gebildeten gelb-bräunlichen Schicht (entsprechendes Verhältnis: $BJ_3/CJ_4 \sim 15/1$) eine neue

kristalline Phase (Versuch 19). Längere Abscheidungszeiten lieferten größere und besser ausgebildete Kristalle (Versuch 20). Die schwarzen, stark miteinander verwachsenen Kristalle waren von großer Härte. Sie erschienen in Form von Prismen und Pyramiden und bedeckten fast die gesamte Oberfläche der Abscheidung. Sie waren nur sehr schwer aus dem Kristallkonglomerat herauszubrechen und zersprangen dabei in sehr kleine Bruchstücke.

Nach röntgenographischen Untersuchungen ließen sich sowohl die Linien als auch die Intensitäten eindeutig dem tetragonalen Bor I zuordnen(48). Diese von A.W.LAUBENGAYER, D.T.HURD, A.E.NEWKIRK und J.L.HOARD (47) entdeckte Bormodifikation war von J.L.HOARD, R.E. HUGHES und D.E.SANDS (48) strukturell aufgeklärt worden. Die bei den Autoren angegebenen Gitterparameter (a = 8,75 Å, c = 5,06 Å) der tetragonalen Zelle stimmten mit den bei den eigenen Kristallen gefundenen Zellkonstanten innerhalb der Meßgenauigkeit überein (siehe: Röntgenographische Untersuchungen). Jedoch war im vorliegenden Fall das "tetragonale Bor I" offensichtlich unter Versuchsbedingungen entstanden, bei denen der abgeschiedene Kohlenstoff am Reaktionsgeschehen beteiligt gewesen sein mußte. Das konnte auch eindeutig durch den Nachweis von Kohlenstoff in den Einkristallen der Schicht nachgewiesen werden, die danach etwa 7 Gewichtsprozent Kohlenstoff enthielten. Ausgeschlossen wurden Tantal, Jod, Stickstoff und dadurch Sauerstoff, ferner Al, Si, Mg, Fe (siehe: Vergleichende Mikrosonden-Untersuchungen).

Es mußte sich nach diesen Ergebnissen demnach um eine neue Bor-Kohlenstoff-Phase handeln. Dafür sprach auch ganz eindeutig die wesentlich höhere Dichte von 2,39 g/cm^3 gegenüber 2,32 g/cm^3 als theoretischer Dichte für tetragonales Bor I (48). Die hieraus und aus dem Volumen der Elementarzelle errechenbare Anzahl der Kohlenstoffatome pro Zelle liegt bei 3, woraus sich ein theoretischer C-Gehalt von 6,5 Gewichtsprozent ergibt. Hiermit steht der oben erwähnte Mikrosondenwert von 7 Gewichtsprozent Kohlenstoff im Rahmen der heute möglichen Genauigkeit für eine quantitative Bestimmung in guter Übereinstimmung. Die neue Phase ist also als ein $B_{16}C$ (besser: $(B_{12})_4C_3$) anzusehen. Auf strukturelle Einzelheiten soll in der Diskussion eingegangen werden.

Abbildung 13 zeigt ein angeschliffenes Bruchstück aus einer solchen Abscheidung (vgl. Versuch 19). Zur besseren Sichtbarkeit der

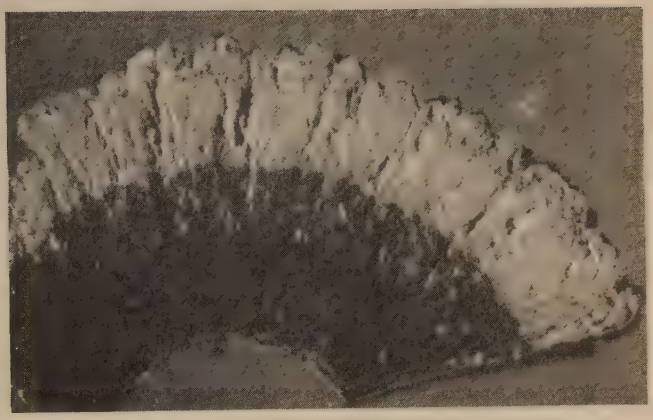

Abb. 13 Eingebettete Bor-Kohlenstoff-Abscheidung im Querschnitt (Bruchstück), angeschliffen und angeätzt: β-Bor (innen, dunkel erscheinend) mit gelb-bräunlicher Phase (außen, hell erscheinend). In der äußeren Randzone fanden sich Einzelkristalle von tetragonalem $(B_{12})_4C_3$ (im Bild nicht sichtbar, Ausschnitt s. Abb. 14) (Vergrößerung ~ 20 x).

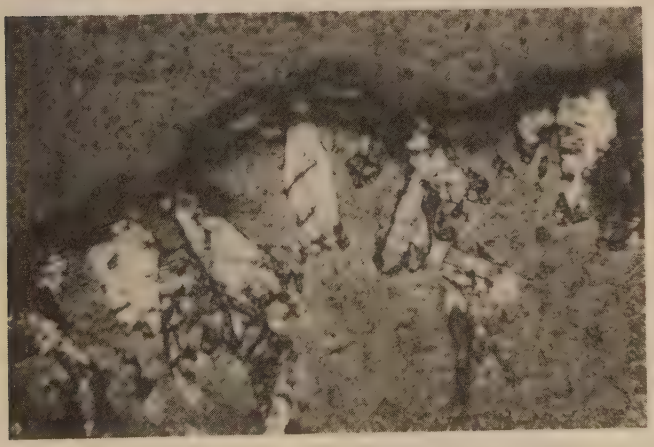

Abb. 14 Eingebettete Bor-Kohlenstoff-Abscheidung (äußere Randzone von Abb. 13), angeschliffen und angeätzt: in der gelb-bräunlichen Phase einzelne Kristalle von tetragonalem $(B_{12})_4C_3$ (Vergrößerung ~ 60 x)

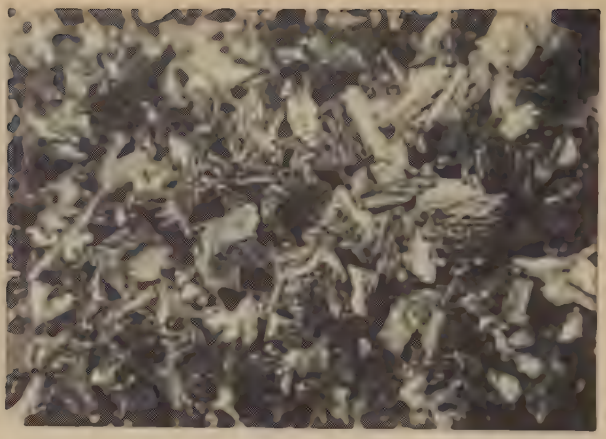

Abb. 15 Bor-Kohlenstoff-Abscheidung in Aufsicht: verwachsene Kristalle von tetragonalem $(B_{12})_4C_3$ (Vergr. ~ 60 x)

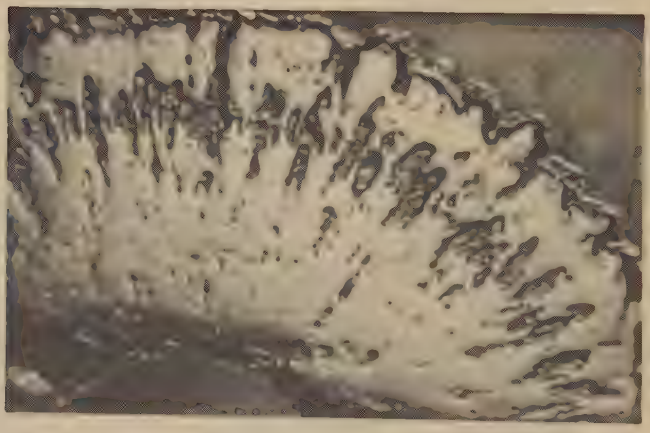

Abb. 16 Bor-Kohlenstoff-Abscheidung im Querschnitt (Bruchstück), angeschliffen und poliert: Einkristalle von tetragonalem $(B_{12})_4C_3$ in der äußeren Randzone (durch das Anschleifen sind die Kristallkanten zumeist abgerundet und erscheinen daher nicht scharf). Die radiale Löcherzone (Mitte) enthielt vor dem Anschleifen die gelb-bräunliche Phase. Die innere Zone besteht aus β-Bor. Im Stereomikroskop war die äußere Schicht ($(B_{12})_4C_3$) deutlich von der inneren Schicht (β-Bor) zu unterscheiden. (Vergr. ~ 15 x).

gelb-bräunlichen Phase oberhalb des zuvor abgeschiedenen β-Bors wurde die Probe angeätzt. in der oberen Region der gelb-bräunlichen Phase fanden sich tetragonale Kristalle von $(B_{12})_4C_3$; diese sind vergrößert in Abb. 14 wiedergegeben. Abbildung 15 vermittelt einen Eindruck von der kristallinen Oberfläche der Abscheidung von tetragonalem $(B_{12})_4C_3$ (Versuch 20). Abbildung 16 zeigt die angeschliffene polierte Oberfläche der Abscheidung, auf der in der oberen Region $(B_{12})_4C_3$-Einkristalle sichtbar sind. Auf diesen wurden die Mikrosonden-Untersuchungen zur Kohlenstoff-Gehaltsbestimmung gemacht.

e) Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Untersuchung der verschiedenen Pyrolysenprodukte umfaßte zwei Aufgaben: einmal die eindeutige Zuordnung der einzelnen Phasen zu den bekannten Bormodifikationen bzw. zum Borcarbid, $B_{12}C_3$, zum anderen die Bestimmung des Kristallsystems, der Gitterparameter sowie, wenn möglich, der Raumgruppe der Phase $(B_{12})_8C_{12}$.

Für die Lösung der ersten Aufgabe reichten DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen aus. Eine ausreichende Zerkleinerung für Pulveraufnahmen war wegen der großen Härte der Abscheidungen allerdings nicht möglich. Es wurden deshalb günstig dimensionierte Bruchstücke der jeweils untersuchten Phasen verwendet. Hierdurch zeigten zuweilen einzelne Linien eine gewisse Vorzugsorientierung der Kristallite an, jedoch war die Abweichung in den Intensitäten verglichen mit den Literaturwerten im allgemeinen nur unerheblich und störte nicht die eindeutige Identifizierung der Phasen.

Zur Untersuchung wurde ausschließlich mit Nickel gefilterte Kupfer-K_α-Strahlung verwendet.

Auf diese Weise konnten α-rhomboedrisches Bor (20), β-rhomboedrisches Bor (45), tetragonales Bor II (49) sowie amorphes Bor (50) leicht identifiziert werden. Die entsprechenden Linien und Intensitäten stehen in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur mitgeteilten Daten. Die Linien für amorphen Kohlenstoff wurden mit den an C-Abscheidungen (erhalten durch Pyrolysen von CJ_4 an Tantaldrähten vgl. (39)) gemessenen verglichen und stimmten damit völlig überein.

Tabelle 3 Auswertung der Pulveraufnahme von $B_{12}C_3$
(Zum Vergleich: Lit.-Stelle (13))
(hexagonal - rhomboedrisch)

Nr.	$I_{beob.}$	$\Theta_{beob.}$	$d_{beob.}$	$d_{Lit.}$	$I_{Lit.}$	$hk.l_{hex}$	hkl_{rh}
1	4	9,8	4,53	4,49	3	10.1	100
2	4	11,0	4,04	4,02	4	00.3	111
3	6	11,6	3,83	3,78	7	01.2	110
4	2	15,9	2,81	2,81	3	11.0	101
5	8	17,4	2,58	2,57	8	10.4	211
6	10	18,9	2,38	2,38	10	02.1	111
7	1	19,4	2,32	2,30	1	11.3	210
8	-	-	-	2,02	1	00.6	222
9	-	-	-	1,82	1	21.1	201
10	3	26,5	1,723	1,714	3	20.5	311
11	1	28,0	1,641	1,637	1	11.6	321
12	-	-	-	1,628	1	10.7	322
13	1	31,0	1,496	1,505	2	30.3	300
14	-	-	-	1,463	3	12.5	320
15	3	32,4	1,438	1,446	3	01.8	332
16	1	33,0	1,414	1,407	3	02.7	331
17	2	33,5	1,400	1,403	3	22.0	202
18	1	34,7	1,353	1,345	2	00.9	333
19	2	35,0	1,343	1,342	2	13.1	212
20	-	-	-	1,326	2	22.3	311
21	1	36,6	1,292	1,286	1	20.8	422
22	1	37,4	1,268	1,261	2	30.6	411
23	-	-	-	1,191	1	04.2	222

hexagonal: a = 5,60 Å
c = 12,12 Å

rhomboedrisch: a = 5,19 Å
$\alpha = 65^{\circ}\ 18'$

Ähnliches gilt für die Untersuchung von Borcarbid, $B_{12}C_3$. Zum Vergleich mit den gefundenen Linien wurden die Werte von R.D.ALLEN (13) herangezogen. Bei der Auswertung stellte es sich heraus, daß in fast allen untersuchten Fällen neben den $B_{12}C_3$-Linien zusätzlich schwache diffuse Linien vorlagen, die eindeutig entweder auf amorphen Kohlenstoff (Graphit) oder amorphes Bor oder auch auf beide Elemente gleichzeitig hinwiesen. Allein Bruchstücke aus der obersten Region der Abscheidung aus Versuch 18 wiesen diese Linien nicht auf. Die dort gefundenen Werte sind in der Tabelle 3 wiedergegeben. Ihre Linien und Intensitäten stimmen mit den Literaturwerten gut überein.

Einkristalle von $B_{12}C_3$ konnten in keinem Falle beobachtet werden.

In ähnlicher Weise wurde die Bor-Kohlenstoff-Phase $(B_{12})_4C_3$ untersucht. Hier stimmen sowohl die Lage der Linien wie auch die Intensitäten gut überein mit den von J.L.HOARD und A.E.NEWKIRK (45) angegebenen Daten für das tetragonale Bor I. Es zeigten sich dabei wegen der kristallinen Beschaffenheit der Phase bei den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen starke Vorzugsrichtungen der Kristallite. Dieses erschwerte die Abschätzung der Intensitäten aus den Aufnahmen jedoch nur wenig. Immerhin erschienen so bei den starken (200)- und (131)-Reflexen etwas abweichende Intensitäten im Vergleich mit den Literaturwerten. In Tabelle 4 sind die gefundenen Werte den Daten von tetragonalem Bor I gegenübergestellt.

Die röntgenographische Untersuchung der gelb-bräunlichen Phase lieferte erst nach sehr langen Belichtungszeiten Linien, die mit den für β-rhomboedrisches Bor angegebenen Werten (45) übereinstimmten.

Die zweite Aufgabe der röntgenographischen Untersuchungen bestand in der kristallographischen Aufklärung der Phase $(B_{12})_8C_{12}$. Sie war nicht mit Hilfe von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zu bewerkstelligen. Nach allen Aufnahmen von Bruchstücken lagen neben Einzelreflexen dieser Phase immer α-Bor-Linien (mit zumeist starker Vorzugsorientierung dieser Kristallite) vor. Aus solchen Aufnahmen konnte nur die Lage der stärksten Reflexe entnommen werden.

Deshalb wurden mit diesen (durch das Isolieren ziemlich klein gewordenen) Kristallen Drehkristall- und WEISSENBERG-Aufnahmen gemacht.

Tabelle 4 Vergleich der Pulveraufnahme von $(B_{12})_4C_3$ mit tetragonalem Bor I ($(B_{12})_4B_2$, vgl. (48))

Nr.	$I_{beob.}$	$\Theta_{beob.}$	$d_{beob.}$	$d_{Lit.}$	$I_{Lit.}$	hkl
1	-	-	-	6,180	3	110
2	-	-	-	4,384	9	001
3	8	10,1	4,39	4,370	100	200
4	8	11,3	3,93	3,919	75	111
5	3	14,3	3,12	3,095	11	121
6	1	16,3	2,74	2,764	2	330
7	2	17,3	2,59	2,534	24	002
8	6	17,7	2,53	2,526	10	031
9	10	18,4	2,44	2,426	75	131
10	-	-	-	2,192	2	002
11	4	20,5	2,199	2,187	19	231
12	1	22,1	2,047	2,067	1	330
13	3	23,1	1,963	1,956	6	141
14	-	-	-	1,954	2	240
15	3	23,7	1,916	1,908	9	331
16	1	24,2	1,872	1,868	1	132
17	-	-	-	1,655	2	042
18	3	27,7	1,657	1,653	5	051
19	3	28,2	1,630	1,630	6	113
20	-	-	-	1,626	2	142
21	-	-	-	1,624	1	151
22	2	29,7	1,555	1,551	1	123
23	-	-	-	1,546	2	251
24	-	-	-	1,545	6	440
25	1	31,9	1,458	1,457	5	600
26	6	32,2	1,445	1,441	29	133
27	1	32,5	1,434	1,439	18	342
28	-	-	-	1,420	1	152
29	4	33,8	1,385	1,382	16	260
30	-	-	-	1,382	13	161
31	3	34,2	1,370	1,367	21	252
32	-	-	-	1,321	3	143
33	2	35,6	1,323	1,318	20	451
34	2	36,1	1,307	1,306	13	333
35	3	37,5	1,265	1,267	8	004

tetragonal: a = 8,75 Å c = 5,06 Å

Aus Drehkristallaufnahmen errechnete sich ein Gitterparameter mit 5,085 Å. WEISSENBERG-Aufnahmen lieferten mit 8,80 Å und 17,93 Å die weiteren Gitterkonstanten sowie einen 90°-Winkel. Aus den Intensitätsverhältnissen der Reflexe der nullten und ersten Schichtlinie ergab sich weiter:

$I(hk0) = I(h\bar{k}0) = I(\bar{h}k0) = I(\bar{h}\bar{k}0)$ und

$I(hk1) = I(h\bar{k}1) = I(\bar{h}k1) = I(\bar{h}\bar{k}1)$.

Daraus ist zu entnehmen, daß die restlichen beiden Winkel ebenfalls 90° betragen. Demnach kristallisiert die neue Phase $(B_{12})_8C_{12}$ im orthorhombischen Kristallsystem mit den Gitterkonstanten

$$a = 17{,}93 \text{ Å}$$
$$b = 8{,}80 \text{ Å}$$
$$c = 5{,}085 \text{ Å}.$$

In allen untersuchten Fällen lag Zwillingsbildung vor. Dadurch war die Bestimmung der Raumgruppe über die systematischen Auslöschungsbedingungen bisher nicht möglich. Außerdem zeigten die WEISSENBERG-Aufnahmen eine verhältnismäßig schlechte Ausbildung aller bisher untersuchten Kristalle, was die Auswertung der Aufnahmen zusätzlich erschwerte. Sichere Aussagen über die Struktur werden erst mit besseren Exemplaren möglich sein.

In Tabelle 5 sind die (aus Pulveraufnahmen entnommenen)Linien mit den nach

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right]$$

errechneten theoretischen Werten gegenübergestellt und zeigen sehr gute Übereinstimmung.

Abb. 17 zeigt WEISSENBERG-Aufnahmen (Equi-Inclination-Methode) von $(B_{12})_8C_{12}$ der nullten und ersten Schichtlinie bei Rotation um die c-Achse.

Tabelle 5 Vergleich der gefundenen θ-Werte für $(B_{12})_8C_{12}$ (aus Pulveraufnahmen) mit den theoretischen θ-Werten (orthorhombisch)

$\theta_{beob.}$	$\sin^2 \theta_{beob.}$	$\sin^2 \theta_{ber.}$	hkl
4,9	0,0073	0,0076	010
		0,0074	200
8,9	0,0239	0,0229	001
		0,0247	101
9,1	0,0250	0,0243	310
9,9	0,0296	0,0296	400
10,1	0,0308	0,0306	011
		0,0307	020
		0,0303	201
10,4	0,0326	0,0324	111
		0,0326	120
11,3	0,0384	0,0378	211
		0,0381	220
		0,0396	301
12,6	0,0476	0,0473	302
14,2	0,0602	0,0610	221
		0,0603	420
14,9	0,0661	0,0665	600
15,4	0,0705	0,0707	130
16,1	0,0769	0,0764	230
		0,0770	520
17,7	0,0924	0,0917	002
		0,0918	031
18,3	0,0986	0,0995	012
		0,0993	231
20,4	0,1215	0,1223	022
20,7	0,1249	0,1242	122
		0,1250	140
21,2	0,1308	0,1300	240
21,6	0,1355	0,1354	630
21,9	0,1391	0,1395	340
23,0	0,1527	0,1527	440
24,2	0,1680	0,1690	540
25,8	0,1894	0,1895	640
26,5	0,1991	0,1990	250
27,5	0,2132	0,2140	203
28,0	0,2204	0,2195	013
30,6	0,2591	0,2587	650
31,8	0,2777	0,2772	133
		0,2770	060
		0,2780	160
32,2	0,2840	0,2840	260
32,8	0,2934	0,2930	360
34,6	0,3224	0,3230	560
37,3	0,3672	0,3668	004

orthorhombisch: a = 17,93 Å b = 8,80 Å c = 5,085 Å

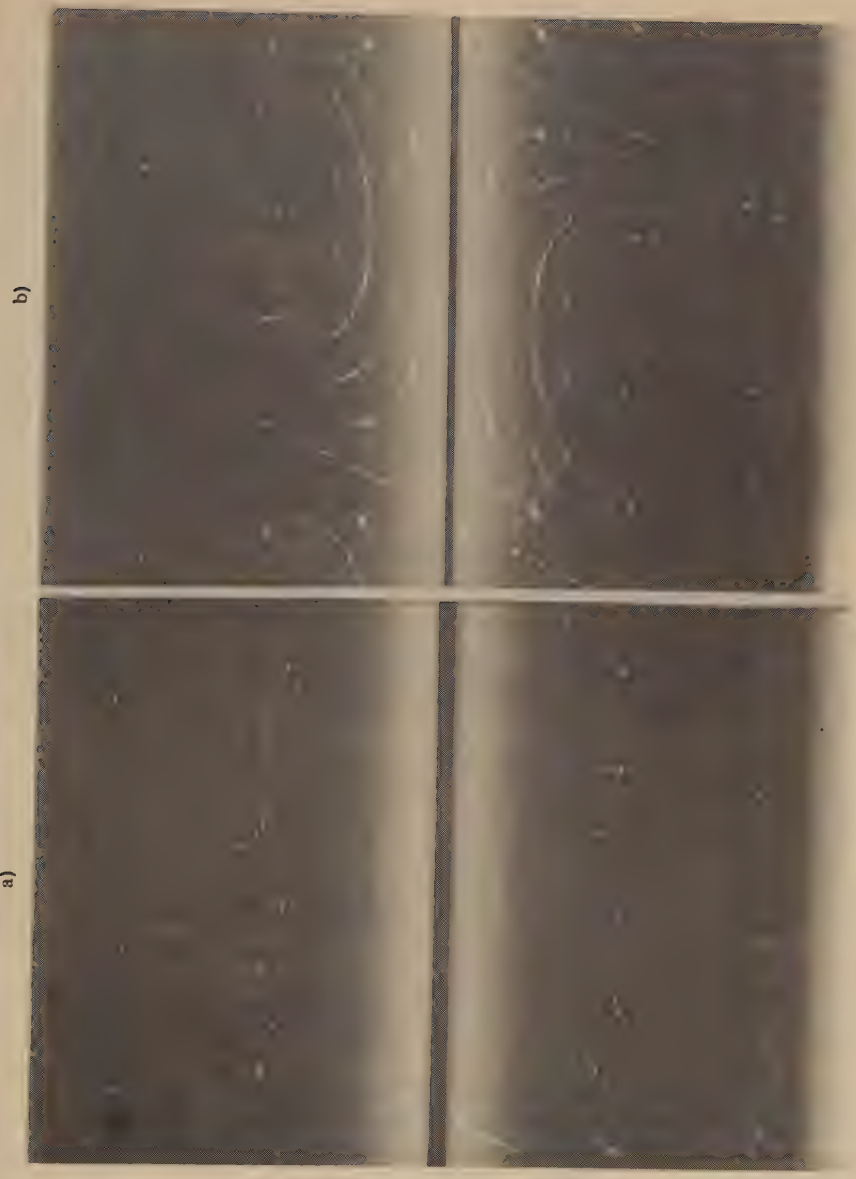

Abb. 17 WEISSENBERG-Aufnahmen von $(B_{12})_8C_{12}$, orthorhombisch (Equi-Inclination-Methode)

a) Rotation um c-Achse, nullte Schichtlinie

b) Rotation um c-Achse, erste Schichtlinie ($\mu = 8{,}7^\circ$, $\Delta s = 3{,}1$ mm)

f) Vergleichende Mikrosonden-Untersuchungen

Da die verschiedenen Bor- bzw. Bor-Kohlenstoff-Phasen zumeist in sehr geringen Mengen vorlagen, war eine analytische Untersuchung mit Hilfe klassischer Methoden wie C-Verbrennungsanalyse etc. nicht möglich. Insofern war es besonders günstig, interessierende Proben mit Elektronenmikrosonden vermessen zu können.

Die zu diesem Zweck in Kunststoffmassen eingebetteten und mit Diamantpasten (herab bis zu 0,25 μ Korngröße) angeschliffenen Proben wurden zunächst mit einer Mikrosonde CAMECA MS 46 untersucht. In Abbildung 16 ist eine solche eingebettete Probe gezeigt. Man erkennt einige größere Einkristalle (im Beispiel: $(B_{12})_4C_3$), auf denen die Messungen durchgeführt wurden.

Eine quantitative Bestimmung der Bor- bzw. Kohlenstoff-Gehalte bereitet zur Zeit jedoch noch erhebliche Schwierigkeiten. Dies liegt vor allem daran, daß die angegebenen Massenabsorptionskoeffizienten für die Elemente niederer Ordnungszahl sehr unsicher sind. So ergab eine Absorptionsrechnung nach R.THEISEN (51) für den Faktor, mit dem die Kohlenstoffwerte als Korrektur gegen Bor zu multiplizieren sind, einen ungefähren Wert zwischen 5 und 10. Mit diesem Ergebnis waren praktisch keine quantitativen Aussagen über die Zusammensetzung der Proben zu machen.

Deshalb wurden die Messungen mit einer YEOL JXA 3A Sonde wiederholt. Dieses Gerät soll eine höhere Spezifität, insbesondere für niedrige Kohlenstoff-Gehalte besitzen. Die hier gemessenen C-Werte (Punktanalyse) lagen in gleicher Größenordnung, wurden jedoch in der Tat besser aufgelöst. Da die Impulsraten des Kohlenstoffs wesentlich höher liegen als die des Bors, wurden die gemessenen Kohlenstoffwerte als sicherer angesehen. Die Untersuchungen beschränkten sich demnach vor allem auf die Untersuchung der Kohlenstoff-Werte, die im folgenden ausschließlich angegeben sind.

Als Standard wurde pyrolytisches Borcarbid $B_{12}C_3$ (aus Versuch 18) verwendet. Aus den gemessenen C-Impulsraten ließen sich 4,9 Relativprozent Kohlenstoff errechnen. Hieraus und aus dem wahren C-Gehalt von 21,74 Gewichtsprozent für $B_{12}C_3$ wurde der Faktor 4,3 erhalten.

Mit diesem Faktor errechnete sich aus 3,0 Relativprozent für Einkristalle der orthorhombischen Phase $(B_{12})_8C_{12}$ ein C-Gehalt von etwa 13 Gew.% (für $(B_{12})_8C_{12}$ berrechnet: 12,2 Gew.% C). Ausgeschlossen werden konnten: Mg, Al, Si, Fe. Ta, J (mit einer Nachweisgrenze von 0,01 %), weiterhin Stickstoff (Nachweisgrenze 1 %). Bei Einstellung des Spektrometers auf die Linie des Sauerstoffs wurde bei beiden Sonden die Beobachtung gemacht, daß sämtliche Proben (einschließlich von reinstem Bor-Standard) Impulsraten emittieren, die denen in einer SiO_2-Probe gleichkommen. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf adsorptiv in die Oberfläche der Proben aufgenommenen Sauerstoff aus der Luft zu erklären. Die Impulsraten lagen auch unmittelbar nach erneutem Anschleifen der Proben in gleicher Größenordnung. So konnte die Abwesenheit von Sauerstoff in den Proben nicht direkt bewiesen werden. Jedoch ist aus der Abwesenheit von Stickstoff auch ein Sauerstoff liefernder Lufteinbruch während einer Pyrolyse in das Zersetzungsgefäß unwahrscheinlich.

Für die tetragonale Phase $(B_{12})_4C_3$ wurden 1,65 Relativprozent auf Einkristallen gemessen, woraus sich der wahre C-Gehalt von 7 Gew.% (für $(B_{12})_4C_3$ berechnet: 6,5 Gew.% C) errechnen läßt. Ausgeschlossen wurden Mg, Al, Si, Fe, Ta, J, N und somit O (s. oben).

Das B/C-Verhältnis war dagegen bei der gelb-bräunlichen Phase nicht zu bestimmen. Die Schicht war zu weich, so daß der Elektronenstrahl (auch nach Bedampfung) nicht stehen blieb. Außerdem waren beim Polieren zahlreiche Diamantkörnchen in die weiche Oberfläche eingedrungen, die selbstverständlich die C-Messung verfälschten. Mg, Al, Si, Fe, Ta, J, N und somit O (s. oben) wurden nicht gefunden.

Im α- und β-rhomboedrischen Bor konnte dagegen kein Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Konzentrationsprofile über verschiedene Phasen konnten nicht erhalten werden, da die einzelnen Schichten von zu unterschiedlicher Härte waren. Zumeist waren beim Anschleifen zwischen den einzelnen harten Phasengrenzen Löcher entstanden, die natürlich Diamantkörner aus den Schleifpasten aufnahmen. Eine graphische oder photographische Auswertung über verschiedene Phasen weg war somit sinnlos.

g) Diskussion der Ergebnisse

Die Mannigfaltigkeit der abgehandelten Versuchsergebnisse innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Temperaturbereichs erscheint vielleicht auf den ersten Blick erstaunlich. Jedoch sind im System Bor-Kohlenstoff allein aus der Sicht des Bors verschiedene Vertreter beinahe zu erwarten, bedenkt man nur die große Anzahl der Strukturen, die sich bisher bei den zahlreichen Modifikationen des Elementes Bor eröffneten. Dazu kommen noch die Boride, die B_{12}-Gruppen als Ikosaeder enthalten; sie stehen in enger Verwandschaft zu den Bor-Modifikationen, was zuletzt auf den wichtigsten gemeinsamen Bestandteil, das B_{12}-Ikosaeder, zurückgeht. Darauf wird noch näher einzugehen sein.

Das Bor hat in den genannten Fällen eine Koordinationszahl, die größer als drei ist, also größer als die Anzahl seiner Außenelektronen. Diese höhere Koordinationszahl erreicht es durch Ausbildung von Drei- oder Mehrzentrenbindungen. Auf diese Weise bauen sich die komplizierten Raumnetzstrukturen auf; durch einfache Elektronenpaarbindungen könnte das Bor allenfalls eine Gitterebene,wie im AlB_2, TiB_2 oder TaB_2,bilden, jedoch keine Raumgitter.

Die Situation dürfte sich nicht vereinfachen, wenn als zweite Komponente Kohlenstoff hinzutritt. Die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, durch Ausbildung von sp^3-, sp^2- und sp-Elektronenkonfigurationen als Einzelatome (wie im Al_4C_3 und BeC_2, allerdings mehr in ionogener Form), Hanteln (CaC_2, ThC_2), Ketten (Cr_3C_2) und Ebenen (Graphit) aufzutreten, läßt von vorneherein sowohl bei einer Kombination von einzelnen Boratomen mit beispielsweise einem Graphitgitter als auch bei einer Kombination von C-Atomen mit Bor-Raumnetzstrukturen verschiedene Strukturtypen zumindest denkbar erscheinen. Die bisher bekannten (siehe Tabelle 1) und in dieser Arbeit beschriebenen kristallinen Borcarbide enthalten bis zu 30 Gewichtsprozent Kohlenstoff. Sie müssen mehr von der Seite der Bor- und Boridstrukturen her gesehen werden (B_{12}-Ikosaeder mit bestimmter Anordnung der C-Atome), worauf noch näher eingegangen werden soll. Jedoch erscheint auch die Existenz von Borcarbiden ohne B_{12}-Ikosaeder-Einheiten denkbar. In solchen Verbindungen könnte beispielsweise die Graphit- oder auch die Diamantstruktur den Gittertyp bestimmen, wobei ein-

zelne Boratome an bestimmten Plätzen sitzen. Da jedoch bisher über solche Bor-Kohlenstoff-Verbindungen nichts bekannt ist, und da auch die eigenen Ergebnisse eine Interpretation aus der Sicht der Bor- bzw. Boridstrukturen nahelegen, sei auf weitere Erörterung dieses Gedankens im folgenden verzichtet.

Ein Einbau von Kohlenstoffatomen in (beispielsweise) die Gitter der meisten Übergangsmetalle (insbesondere die der IV., V. und VI. Gruppe) beeinflußt den jeweils vorliegenden Gittertyp strukturell kaum, läßt jedoch Schmelzpunkt und Härte dieser (im Beispiel: interstitiellen) Carbide ansteigen. Es verdient festgehalten zu werden, daß der Gittertyp weiterhin durch die großen Metallatome bestimmt wird.

Unter einer interstitiellen Verbindung versteht man nach G.HÄGG (52) eine Anordnung von relativ großen Metallatomen dichtester Packung oder einer einfachen anderen Struktur, in deren Zwischenräumen kleine nichtmetallische Atome eingebaut sind. Bei diesen handelt es sich gewöhnlich um Bor-, Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatome (beispielsweise TiB, TiC, TiN, TiO). Man kann nun nach einem Vorschlag von V.I.MATKOVICH (53) die Bor-Ikosaeder als Einzeleinheiten betrachten, vergleichbar mit großen Metallatomen. Im Falle des Borcarbids $B_{12}C_3$ kann man dann von einer interstitiellen Verbindung des (α-)Bors sprechen; den Platz der kleinen nichtmetallischen Atome nehmen dabei die C-C-C-Ketten ein. Es wird daran besonders deutlich, daß auch im Fall des Borcarbids der Gittertyp vom Bor her bestimmt wird, das Gitter des α-Bors verändert sich aus sterischer Sicht dabei nur unwesentlich.

Bei dem Borcarbid $B_{13}C_2$ (vgl. Einführung) oder besser $B_{12}BC_2$ ist das gleiche Modell verwendbar, an die Stelle der kleinen nichtmetallischen Atome tritt hier die C-B-C-Kette. Überhaupt ist das Modell der interstitiellen (α-)Borverbindungen recht brauchbar, und zwar für so unterschiedliche Verbindungen wie $B_{12}BX_2$ (X = C,O,P,As), $B_{12}Si_3$ (= B_4Si) und $B_{12}S$ (53). Nach diesen zitierten Verbindungen scheinen drei Typen von interstitiellen (α-)Borverbindungen zu existieren:

$B_{12}X$ $\qquad$ $B_{12}X_3$ $\qquad$ $B_{12}BX_2$

Dabei können C, O, Si, P und As die 2c-Position (s. Abb. 1) einnehmen,

während die 1b-Position mit B, C, Si und S besetzt werden kann. Sieht man von bindungstheoretischen Voraussetzungen ab, so kann man die obigen Besetzungsregeln für die 1b- und 2c-Positionen rein formal auch untereinander als gültig ansehen. Mit den genannten 7 Elementen (X = B,C,O,Si,P,S,As) würden sich auf solche Weise 60 theoretische Möglichkeiten für Verbindungsbildungen ergeben! Teilweise bestätigt wird diese Annahme bisher durch A.LIPP und M.RÖDER (54), die aufgrund ihrer Arbeiten auf Substitutionsverbindungen des Typs $B_{12}(C,Si,B)_3$ schließen. Weiterhin scheint die Anzahl substituierbarer Elemente nicht auf die 7 genannten beschränkt zu sein. Anscheinend ist auch das Aluminium-Atom (trotz seines relativ großen Atomradius) in der Lage, die 1b-Position einzunehmen. So beschreiben A.LIPP und M.RÖDER (55) ein $B_{12}C_2Al$, das nach seinen Gitterkonstanten große Ähnlichkeit mit dem $B_{12}C_3$ hat. Weitere Elemente für den Einbau in 1b-Position sind denkbar, beispielsweise Beryllium.

Tabelle 6: Vergleich der Zellkonstanten von α-Bor (B_{12}) und von interstitiellen Verbindungen ($B_{12}X$, $B_{12}X_3$, $B_{12}BX_2$) des α-Bors

	Hexagonale Zelle a,Å	c,Å	c/a	Rhomboedr.Zelle a,Å	α	Lit.
B_{12} (α-Bor)	4,908	12,567	2,56	5,057	58°4'	(20)
$B_{12}BO_2$	5,37	12,31	2,30	5,14	62°56'	(56)
$B_{12}C_3$	5,60	12,12	2,17	5,18	65°18'	(10,11)
$B_{12}BC_2$	5,67	12,19	2,15	5,22	65°49'	(12-14)
$B_{12}S$	5,80	11,90	2,054	5,19	67°56'	(53)
$B_{12}BP_2$	5,984	11,850	1,98	5,248	69°31'	(57)
$B_{12}BAs_2$	6,142	11,892	1,94	5,319	70°32'	(53,58)
$B_{12}Si_3$	6,330	12,736	2,015	5,602	68°49'	(59-61)
$B_{12}(C,Si,B)_3$	5,65	12,35	2,186	5,252	66°44'	(54)
$B_{12}AlC_2$	5,65	12,39	2,193	5,263	64°56'	(55)

In Tabelle 6 sind die Gitterkonstanten der zitierten interstitiellen α-Bor-Verbindungen zusammengestellt.

Bezüglich der verschiedenen kristallinen (pyrolytischen) Bormodifikationen, dargestellt weit unter dem Schmelzpunkt des Bors, hatten insbesondere J.L.HOARD und A.E.NEWKIRK (45) darauf hingewiesen, daß ihre Bildungsweise mehr durch kinetische als thermodynamische Faktoren zu erklären ist. Das ergibt sich schon aus der Existenz etwa eines Dutzends, größtenteils strukturell bisher nicht aufgeklärter "Bor-Modifikationen" die wohl kaum alle thermodynamisch stabil sein dürften. Sicher thermodynamisch stabil sind bei 800-1100° das α-rhomboedrische Bor (F.H.HORN (62)) und oberhalb 1500° das β-rhomboedrische Bor (insbesondere J.L.HOARD und A.E.NEWKIRK (45)). Die im Zwischenbereich entstandenen Bormodifikationen werden als "kinetisch bedingt" angesehen. Ähnliche Überlegungen haben auch generell für alle Borcarbide zu gelten. Daß auch die neuen Borcarbide $(B_{12})_8C_{12}$ und $(B_{12})_4C_3$ eine solche Betrachtungsweise nahelegen, geht aus ihrer schon angedeuteten großen strukturellen Ähnlichkeit mit den Bormodifikationen hervor. Deshalb sollen hier auch vor allem strukturelle Überlegungen zur Diskussion stehen.

Zunächst seien die in der Arbeit vorkommenden Bormodifikationen besprochen, danach soll von den Bor-Kohlenstoff-Phasen die Rede sein.

E.AMBERGER und W.DIETZE (35-37) hatten die Bildung des α-rhomboedrischen roten Bors vor allem bei extrem reinen Pyrolysenbedingungen im Temperaturbereich von 950-1100° beobachtet. Daneben traten aber immer auf: β-rhomboedrisches Bor, tetragonales Bor II sowie amorphes Bor. So war es bemerkenswert, in welchem Maße die α-Bor-Bildung bei den eigenen Versuchen trotz Anwesenheit von Spuren von CJ_4 in der Gasphase vor sich ging. Es war nach den Versuchen eindeutig darauf zu schließen, daß geringe Mengen dieser Verbindung in der Gasphase die α-Bor-Bildung beschleunigen. Innerhalb der Meßgenauigkeit von Mikrosondenmessungen konnte im erhaltenen α-Bor dabei kein Kohlenstoff nachgewiesen werden! Über den durch CJ_4 katalysierten Reaktionsmechanismus kann zur Zeit nur wenig gesagt werden. Möglicherweise geht die α-Borabscheidung über Sekundärreaktionen vor sich, vielleicht über Subjodide des Bors und Kohlenstoffs, eventuell gar über gemischte Subjodide. In der Literatur ist darüber nichts bekannt, auch thermodynamische Daten über die verschiedenen Gleichgewichte der Kohlenstoffjodide (vgl. Aufgabenstellung) liegen noch nicht vor, so daß eine Abschätzung der Reaktion aus thermodynamischer Sicht noch nicht erfolgen kann. Eindeutig war, daß das mikrokristalline rote Bor

in Analogie zu den Ergebnissen von E.AMBERGER und W.DIETZE (35-37) aus der Gasphase abgeschieden wurde.

Für die Bildung einer kompakten Schicht mikrokristallinen β-rhomboedrischen Bors schon bei einer so niedrigen Temperatur wie 1000° bieten sich zwei Erklärungen an. Es bestand bei den gegebenen Versuchsbedingungen durchaus die Möglichkeit, daß die Temperatur in Drahtnähe wesentlich höher als auf der Oberfläche der Abscheidung war, was natürlich nicht festzustellen war. Danach lägen die Entstehungsbedingungen für das β-Bor in Drahtnähe günstiger. Die andere Möglichkeit beruht auf der Getterwirkung des Bors. Es ist denkbar, daß die durch die erhöhte Temperatur bedingte erhöhte "Pumpleistung" des abgeschiedenen Bors die Bildung der reinheitsbedingten α-Bor-Form nicht mehr zuläßt. Die große Elementarzelle des β-Bors bietet Fremdatomen genügend Platz. Im Falle des Einbaus von Fremdatomen könnte man sogar von einer interstitiellen Verbindung des β-Bors sprechen, ähnlich wie R.F.GIESE, J.ECONOMY und V.I.MATKOVICH (63) bereits eine Aluminium-Bor-Phase und ein $B_{14}Si$ interpretierten.

In ähnlicher Weise mag die gelb-bräunliche Schicht gesehen werden, zwischen der und dem darunter abgeschiedenen β-Bor deutliche Übergänge bestehen. Über sie können bisher nur Vermutungen ausgesprochen werden, sowohl was ihre Entstehungsbedingungen als auch ihre Zusammensetzung bzw. ihre strukturellen Eigenschaften angeht. Es handelt sich möglicherweise um eine fast noch amorphe Bor-Kohlenstoff-Phase mit wenig Gehalt an Kohlenstoff (ca. 5 Gewichtsprozent), die kristallographisch dem β-rhomboedrischen Bor nahesteht, was auch aus der fast gleichen Dichte (2,35 g/cm^3) hervorgeht. Insofern könnte sie als eine interstitielle β-Bor-Verbindung angesehen werden, wobei ebenso eine statistische wie stöchiometrische Verteilung der Kohlenstoffatome im β-Bor-Gitter angenommen werden kann. Jedoch ließe sich die gelb-bräunliche Schicht eventuell auch als β-Bor in sehr fein verteilter Form neben wenig Kohlenstoff deuten. Für eine definierte Bor-Kohlenstoff-Phase könnte aber sprechen, daß diese bräunliche Schicht im gesamten untersuchten Temperaturbereich unter ganz bestimmten Partialdruckverhältnissen der Ausgangsverbindungen entstand und innerhalb der Versuchsgrenzen in beliebiger Dicke erhalten werden konnte. Bemerkenswert ist, daß die gelb-bräunliche Phase sehr locker ist, verglichen mit allen anderen Abscheidungen,und sich nach kurzem Anätzen gelb bis rötlich zeigt.

Es bietet sich hierzu noch eine andere Deutungsmöglichkeit an, die allerdings noch rein hypothetischer Natur ist. Es ist immerhin denkbar, daß in den B_{12}-Ikosaedern einzelne Boratome durch Kohlenstoffatome substituiert sind. Die auffallende Weichheit der gelbbräunlichen Phase - im Gegensatz zu der extremen Härte aller übrigen Abscheidungsformen - ließe sich so erklären; sie wäre bedingt durch ungesättigte Valenzen an den substituierten C-Atomen im Ikosaeder.

Die Bildung von Borcarbid $B_{12}C_3$ weit unterhalb des Schmelzpunktes dieser Verbindung wird verständlich, wenn man diese Verbindung als interstitielle α-Bor-Verbindung sieht, worauf eingangs schon eingegangen wurde. Unter diesem Gesichtspunkt ist es einleuchtend, daß nur bestimmte Versuchsbedingungen gegeben sein müssen, die den Einbau von Kohlenstoffatomen in die Elementarzellen des α-Bors möglich machen. Auf die thermodynamische Stabilität dieser Bormodifikation im untersuchten Temperaturbereich wurde schon hingewiesen (62).

Nach den eigenen Versuchen beginnt der Kohlenstoffeinbau bereits bei 1000°. Das zunächst in amorpher Form vorliegende Borcarbid erfährt naturgemäß in Richtung höherer Temperaturen zunehmende Kristallisation. Die Temperatur von 1100°, die bei der gegebenen Versuchsanordnung die obere Grenze sein mußte, reicht allerdings noch nicht aus, um größere Kristalle dieser Verbindung zu erhalten.

Bei Veränderung der für das Entstehen von $B_{12}C_3$ optimalen Versuchsbedingungen (im Sinne eines erhöhten Angebotes von C-Atomen in der Gasphase) entstand praktisch kein $B_{12}C_3$ mehr. Dagegen fanden sich nebeneinander Bor und Kohlenstoff in röntgenographisch amorpher Form. Eine einheitliche Abscheidung dieser Art entsprach der Zusammensetzung $B_{2,2}C$ (siehe Versuch 11); die Dichte wurde mit 2,34-2,36 g/cm^3 gefunden. Dieses Ergebnis erscheint recht interessant. Berechnet man nämlich die theoretische Dichte der genannten Abscheidung aus den Dichten von amorphem Bor (2,35 g/cm^3) und pyrolytisch dargestelltem Kohlenstoff (beispielsweise für pyrolytischen Graphit mit maximaler Dichte von 2,22 g/cm^3 (76) oder amorphen Kohlenstoff, der durch Zersetzung von CJ_4 erhalten wurde (39) und eine Dichte von 1,52 g/cm^3 hat), so ergibt sich folgende Gegenüberstellung:

	$d_{berechnet}$ für $B_{2,2}C$(amorph) aus B(amorph, d = 2,35 g/cm³) und verschiedenen pyrolytisch dargestellten Formen von Kohlenstoff
C(Graphit, d = 2,22 g/cm³)	2,31 g/cm³
C(amorph, d = 1,52 g/cm³)	2,09 g/cm³
Zum Vergleich: gefundene Dichte von "$B_{2,2}C$"	2,34-2,36 g/cm³

Die gefundene Dichte liegt also viel höher als die bestenfalls aus Graphit und amorphem Bor berechenbare. Ein ähnliches Ergebnis erhält man, wenn man annimmt, das gesamte Bor sei als $B_{12}C_3$ in völlig amorpher Form (da es keine Röntgeninterferenzen lieferte) gebunden und hieraus die entsprechende Mischdichte errechnet. Das kann nur heißen, daß in der nach röntgenographischer Aussage aus amorphem Bor bzw. amorphem Kohlenstoff bestehenden Abscheidung in Wirklichkeit schon eine Verbindungsbildung zwischen Bor und Kohlenstoff in noch unbekannter Art eingetreten sein muß. Es ist anzunehmen, daß bereits eine gewisse Anordnung von B_{12}-Ikosaedern vorliegt, die einzelne oder mehrere C-Atome in unbekannter Weise gebunden hält. (Dieser Schluß liegt nahe, da die Dichten sowohl für "$B_{2,2}C$" als auch für β-Bor und tetragonales Bor II, die alle B_{12}-Ikosaeder enthalten, ähnliche Werte haben. Siehe hierzu auch Anhang, Dichtenzusammenstellung.) Es dürfte sich hier um eine neue Phase im Bor-Kohlenstoff-System handeln.

Zum besseren Verständnis des Folgenden sei in Abbildung 18 die Elementarzelle des tetragonalen Bors (I) wiedergegeben. Diese Bormodifikation wurde 1943 von A.W.LAUBENGAYER, D.T.HURD, A.E.NEWKIRK und J.L.HOARD (47) bei der Zersetzung von Bortribromid in Gegenwart von Wasserstoff an Wolfram- und Tantaldrähten bei etwa 1300° entdeckt. Die tetragonale Elementarzelle der Raumgruppe $P4_2/nnm$ mit a = 8,75 Å und c = 5,06 Å enthält nach der Strukturuntersuchung von J.L.HOARD, R.E.HUGHES und D.E.SANDS (48) 50 Boratome. Diese sind zu 4 Ikosaedern zusammengefaßt, so daß zwei einzelne Boratome übrig bleiben, die abgeflacht tetraedrisch von Boratomen der Ikosaeder umgeben sind. Zwei der Ikosaeder in Abb. 18 (Projektion in Richtung der c-Achse) befinden sich mit ihrem Schwerpunkt in der Lage z = 1/4, die anderen zwei in z = 3/4. Ein Boratom liegt im Mittelpunkt der Elementarzelle, die übrigen sitzen an den Basisecken.

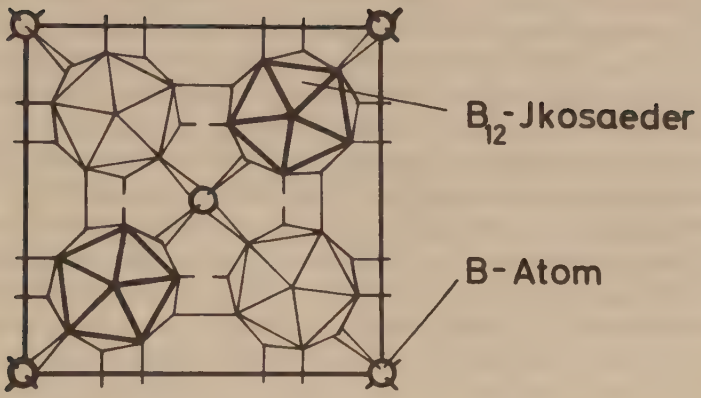

Abb. 18 Elementarzelle der tetragonalen Bor-Modifikation $(B_{12})_4B_2$, in Richtung der c-Achse projiziert

Es soll nun von der neuen tetragonalen Phase $(B_{12})_4C_3$ bzw. $B_{16}C$ die Rede sein. E. AMBERGER und W. DIETZE (35-37) hatten bei Pyrolysen von reinstem BJ_3 an Tantaldrähten die Modifikation des tetragonalen Bors (I) in keinem Fall beobachten können. Dies gab zunächst zu der Vermutung Anlaß, die Entstehungsbedingungen für diese Bor-Form seien nicht gegeben (bei maximaler Abscheidungstemperatur von 1100°). Um so überraschender war deshalb das Auftreten dieser Modifikation bei den eigenen Versuchen. Für ihre bevorzugte Bildung schien eindeutig nur die Anwesenheit von Kohlenstoff in Frage zu kommen. Das wurde auch durch vergleichende Mikrosondenmessungen bestätigt.

Zu dieser Erscheinung bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten an. Nach der ersten könnte das tetragonale Bor I zusätzlich C-Atome in sein Gitter eingebaut haben. Dieses dürfte nach den freien Plätzen im Gitter (8 tetraedrische Lücken pro Elementarzelle) ohne größere Strukturänderung möglich sein (48). Eine Bildung einer solchen interstitiellen Verbindung des tetragonalen Bors müßte dann allerdings durch den Einbau von zusätzlichen C-Atomen kinetisch begünstigter sein als die Bildung der reinen Bormodifikation bei Nichtvorhandensein von C-Atomen, was nicht ohne weiteres einzusehen ist.

Nach der anderen möglichen Erklärung könnten die zwei "tetraedrischen" Einzelboratome (siehe Abb. 18) durch Kohlenstoffatome ersetzt sein, und zwar stöchiometrisch oder statistisch. Die Entscheidung, welche dieser Verteilungen in Frage kommt, ist ohne eine erneute Strukturanalyse der eigenen Kristalle naturgemäß schwer. Jedoch ist nach den vergleichenden Mikrosondenmessungen in Verbindung mit der gemessenen Dichte von 2,39 g/cm^3 (theoretische Dichte für tetragonales Bor I: 2,32!)und den erhaltenen Informationen aus den Röntgenuntersuchungen folgendes zu sagen. Sowohl nach den erhaltenen Linien wie den Intensitäten sind die Abmessungen der Elementarzelle der erhaltenen Kristalle in guter Übereinstimmung mit denen, die von I.L. HOARD et al. (48) für das tetragonale Bor I erhalten wurden. Bezogen auf diese Gitterparameter (a = 8,75 Å, c = 5,06 Å) ist die hohe Dichte erklärbar durch stöchiometrische Substitution der beiden einzelnen Boratome durch Kohlenstoffatome, zusätzlich der Aufnahme von einem Kohlenstoffatom pro Elementarzelle (genau: 1,19 C-Atome). Während beim tetragonalen B I ein $(B_{12})_4B_2$ vorliegt, läge in diesem Fall somit ein $(B_{12})_4C_3$ vor. Es kann jedoch keine Aussage darüber gemacht werden, wo das zusätzliche C-Atom unterzubringen ist; auf den Platz, der für eine statistische Verteilung in der Elementarzelle noch vorhanden ist, wurde schon hingewiesen.

Aus der Formel $(B_{12})_4C_3$ für die Elementarzelle oder $B_{16}C$ für die Formeleinheit errechnet sich ein theoretischer C-Gehalt von 6,5 Gewichtsprozent. Dieser Wert konnte durch die Bestimmung des C-Gehaltes mit etwa 7 Gewichtsprozent an Einkristallen mit Hilfe von Mikrosondenuntersuchungen in guter Weise bestätigt werden.

Es erscheint durchaus möglich, daß es sich bei den von J.L. HOARD et al. (48) vermessenen Kristallen nicht um eine Modifikation reinen Bors gehandelt hat, sondern eher um ein Borid mit niedrigem Fremdatom-Gehalt. In den Kristallen konnten von A.W.LAUBENGAYER et al. (47) als Verunreinigungen weder Wolfram oder Tantal (vom verwendeten Substrat) noch Kohlenstoff und Silicium (spektroskopisch) nachgewiesen werden. Die Anwesenheit aller weiteren Elemente wurde auf Grund der Arbeitsweise von den Autoren ausgeschlossen. Jedoch könnten gerade solche auf etwas pauschale Weise ausgeschlossenen Fremdatome (beispielsweise Stickstoff, siehe unten) eine sehr wichtige Rolle bei der Bildung des "tetragonalen Bors (I)" spielen. Für eine reine Bormodifikation spricht allerdings die von A.W.LAUBENGAYER (47) berichtete

Dichte von 2,31, die mit der theoretischen Dichte von 2,32 für ein $(B_{12})_4B_2$ gut übereinstimmt. Dagegen konnte, wie schon angedeutet, die Bildung dieser Bormodifikation bei 900-1100° unter reinsten Versuchsbedingungen bisher nicht beobachtet werden (35-37). Die Bildung des tetragonalen Bors (I) bei den eigenen Versuchen in Anwesenheit von (etwa 10 % !) Kohlenstoff ist daher bemerkenswert. Ähnliche Ergebnisse zeigten kürzliche Versuche von K.PLOOG (64) bei der Zersetzung von Bortribromid bei 1130° auf zuvor auf Tantal abgeschiedenem Borcarbid $B_{12}C_3$ (aus BBr_3 und CH_4, Wasserstoffatmosphäre). Auch auf einer Borabscheidung wurde dort tetragonales Bor I neben kristallinem $B_{12}C_3$ und Graphit erhalten, nachdem zum ursprünglichen Bortribromid-Gasstrom Methan zugeleitet worden war.

Nun haben bereits J.L.HOARD und A.E.NEWKIRK (45) die Möglichkeit angedeutet, daß geringe Mengen an Verunreinigungen die Bildung des tetragonalen Bors (I) begünstigen könnten. α-Bor und β-Bor können nicht in diese Modifikation umgewandelt werden, wenn man auf Temperaturen von 1300-1400° erhitzt, obwohl das tetragonale Bor bei diesen Temperaturen durch Zersetzung von Bortribromid bei Wasserstoffatmosphäre erhalten werden kann (47). Daraus kann man folgern, daß die tetragonale Anordnung der Raumnetzstruktur instabiler ist als bei den anderen genannten Bormodifikationen. Theoretische Berechnungen von H.C.LONGUET-HIGGINS und M.V.ROBERTS (65) sowie von W.N.LIPSCOMB und D.BRITTON (66) konnten weiterhin den Elektronenmangel des tetragonalen Bors (26 Elektronen besetzen die Bindungsorbitale eines B_{12}-Ikosaeders, die restlichen 10 Elektronen bleiben für Bindungen ausserhalb des Ikosaeders übrig) nicht ohne Hinzunahme zusätzlicher interstitieller Atome beseitigen.

Neuere Arbeiten berichteten über die tetragonale Phase; in allen Fällen war dabei neben Bor noch zumindest ein anderes Element vorhanden. So schloß H.J.BECHER (67) nach seinen Untersuchungen auf ein $B_{12}Be$ (mit a = 5,08 Å, c = 8,80 Å) und auf ein $B_{12}(BeSi)$. V.I.MATKOVICH et al. (68) beschrieben das sogenannte γ-Aluminiumborid (γ-$B_{12}Al$) als ein $(B_{12})_4C_2Al_3$, dessen Hochtemperaturmodifikation ähnliche Gitterkonstanten hat. S.MIERZEJEWSKA und T.NIEMYSKI (69) beobachteten eine bemerkenswerte Förderung der tetragonalen Bor-I-Bildung in Gegenwart von Stickstoff. Z.OLEMPSKA et al. (70), die diese "Bormodifikation" bis zu Temperaturen von 1800° beobachteten, vermuteten ebenfalls eine durch gewisse Unreinheiten wie

Stickstoff (evtl. auch Si, C, Al) beeinflußte Bildung dieser Phase. Es sei in diesem Zusammenhang nochmals erwähnt, daß bei der eigenen als $(B_{12})_4C_3$ bzw. $B_{16}C$ angesehenen Phase weder N, Si noch Al nachzuweisen waren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß heute viele Gesichtspunkte dafür sprechen, das sogenannte "tetragonale Bor I" nicht mehr als eine Modifikation reinsten Bors anzusehen. Man sollte vielleicht eher von einem Borid mit niedrigem Fremdatom-Gehalt sprechen. Solche anwesenden Fremdatome werden anscheinend in stabilisierender Weise in die tetragonale Anordnung von B_{12}-Ikosaedern eingebaut. Nach den eigenen Ergebnissen wird die Rolle der stabilisierenden Fremdatome von Kohlenstoffatomen unter Bildung der tetragonalen Bor-Kohlenstoff-Phase $(B_{12})_4C_3$ übernommen.

Für die neue orthorhombische Bor-Kohlenstoff-Phase $(B_{12})_8C_{12}$ können ähnliche Betrachtungen angestellt werden wie für die tetragonale Phase $(B_{12})_4C_3$. Aus den Gitterparametern und der gemessenen pyknometrischen Dichte von 2,42 g/cm^3 errechnet sich für die Elementarzelle eine Anzahl von etwa 12 (genau 11,17) C-Atomen, wenn man für die Elementarzelle 8 B_{12}-Ikosaeder ansetzt. Diese Annahme scheint aufgrund der strukturellen Verwandschaft der orthorhombischen Zelle mit der Elementarzelle des tetragonalen Bors (I) (siehe Abb. 18) zulässig (Zellverdopplung, siehe unten). Der Kohlenstoffgehalt der Phase $(B_{12})_8C_{12}$ beträgt theoretisch 12,2 Gew.%, der durch Mikrosondenmessung gefundene Gehalt von etwa 13 Gew.% Kohlenstoff stimmt damit gut überein.

Über den genauen strukturellen Aufbau der orthorhombischen Zelle können vorerst nur Andeutungen gemacht werden. Die Zuordnung zu einer Raumgruppe, die nähere Aussagen über die Struktur zugelassen hätte, war bisher infolge stets vorliegender Zwillingsbildung nicht möglich. Die aus WEISSENBERG-Aufnahmen errechneten Gitterparameter legen es nahe, die Elementarzelle aus zwei Zellen von tetragonalem Bor I aufzubauen. Die im Vergleich zum verdoppelten Achsenwert von 2 x 8,75 = 17,50 Å gemessene orthorhombische a-Achse (17,93 Å) ist in ihrer Größenordnung damit gut vergleichbar. Danach würde die Elementarzelle von $(B_{12})_8C_{12}$ auch die doppelte Anzahl an B_{12}-Ikosaedern besitzen wie die von tetragonalem Bor I. Da in einer (einfachen) tetragonalen

Zelle neben den 4 B_{12}-Ikosaedern 8 tetraedrische Lücken sind, von denen (in Analogie zum tetragonalen Bor I) bereits zwei mit Einzelatomen besetzt sind, verbleiben für die verdoppelte Zelle 2 x 6 Lücken, in denen die restlichen C-Atome (12 - 4 = 8) untergebracht werden können, u.U. unter gewisser Volumenvergrößerung der Zelle. Die Verteilung dieser restlichen 8 C-Atome kann selbstverständlich nicht rein statistisch auf die verbleibenden 12 Lücken erfolgen, da sich in einem solchen Falle ja wieder zwei Elementarzellen des tetratonalen Systems mit hohem C-Gehalt ergeben würden. Es muß demnach eine Bevorzugung gewisser Plätze angenommen werden, wodurch letztlich eine Verdopplung zur orthorhombischen Zelle herbeigeführt wird. Dennoch ist eine starke Fehlordnung nach den WEISSENBERG-Aufnahmen anzunehmen, u.U. ist jedoch auch eine andere Anordnung der B_{12}-Ikosaeder in Erwägung zu ziehen.

Es sei hier nur kurz erwähnt, daß auch noch weitere Möglichkeiten bestehen, die $(B_{12})_8C_{12}$-Zelle aufzubauen. Ordnet man beispielsweise die B_{12}-Ikosaeder (mit einem Durchmesser von 5,06 Å) in einer Art hexagonal dichtester Kugelpackung, so errechnet sich für die größere hexagonale c-Achse einer solchen Anordnung ein Wert von 16,6 Å, der größenordnungsmäßig mit der orthorhombischen a-Achse (17,93 Å) von $(B_{12})_8C_{12}$ vergleichbar ist. Für die beiden kürzeren Achsen von $(B_{12})_8C_{12}$ (b = 8,80 Å, c = 5,085 Å) ist die Übereinstimmung mit den aus der hexagonal dichtesten Anordnung der B_{12}-Ikosaeder leicht abzuleitenden Abständen sogar noch wesentlich besser. (Eine ähnliche Betrachtung für die kubisch dichteste Anordnung von B_{12}-Ikosaedern wird in Abb. 19 bzw. in Tabelle 7 näher erläutert.) Interessant ist auch, daß die bisher als $(B_{12})_8C_{12}$ angesehene Elementarzelle formal in $(B_{12})_2C_3$-Untereinheiten zerlegbar ist, was auch strukturell u.U. in gewisser Analogie zum $B_{12}C_3$ und besonders zu den dort auftretenden C_3-Ketten stehen könnte.

Die sich auf solche vielfältige Weise andeutenden Verwandschaftsgrade zwischen der geschilderten neuen orthorhombischen Phase $(B_{12})_8C_{12}$, der neuen tetragonalen Phase $(B_{12})_4C_3$ und rhomboedrischem Borcarbid, $B_{12}C_3$, auch den anderen Bormodifikationen und überhaupt vieler Boride mit Ikosaeder-Anordnung der Boratome gehen letztlich eben auf diese Ikosaeder zurück. Die Verwandschaft resultiert aus den Relationen, die man erhält, wenn man ohne bindungstheoretische Erörterung ein Ikosaeder als Kugel vom Durchmesser 5,06 Å betrachtet und

beispielsweise eine kubisch dichteste Packung dieser Kugeln annimmt (siehe Abb. 19). Auf solche und ähnliche Beziehungen ist schon mehrmals hingewiesen worden (37,73,74).

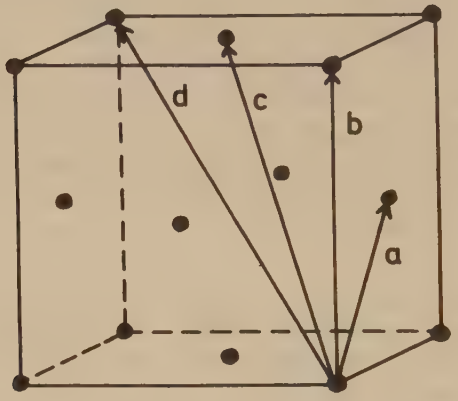

Abb. 19 Schematischer Aufbau einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle aus B_{12}-Kugeln

Man erkennt aus Abb. 19, daß sich aus einem solchen kubisch flächenzentrierten Gitter neue Gitter unter Symmetrieerniedrigung entwickeln lassen. Neben der Konstanten von 5,06 Å erscheinen diese neuen Konstanten bei allen Bormodifikationen, beim $B_{12}C_3$ bzw. $B_{12}BC_2$, in den neuen Phasen $(B_{12})_4C_3$ und $(B_{12})_8C_{12}$, darüber hinaus bei den Aluminiumboriden u.a.

Tabelle 7 Vergleich der Gitterkonstanten verschiedener Bormodifikationen bzw. Boride mit den aus einer kubisch dichtesten Packung von B_{12}-Ikosaedern abzuleitenden Gitterbeziehungen (siehe Abb. 19)

berechnet:

a = 5,06 Å	2a = 10,12 Å	α = 60° (rhomboedr.)
b = a $\sqrt{2}$ = 7,16 Å	2b = 14,32 Å	
c = a $\sqrt{3}$ = 8,76 Å	2c = 17,52 Å	
d = a $\sqrt{6}$ = 12,40 Å		

gefunden:				Literaturstelle:
rhomboedr. α-B	a = 5,06 Å		α = 58° 4'	(20)
rhomboedr. β-B	a = 10,14Å		α = 65° 18'	(45)
tetrag. B I	c = 5,06 Å	a = 8,75 Å		(48)
tetrag. B II	a = 10,12Å	c = 14,14Å		(49)
rhomboedr. $B_{12}C_3$	a = 5,18 Å		α = 65° 18'	(10,11)
rhomboedr. $B_{12}BC_2$	a = 5,22 Å		α = 65° 49'	(12-14,22)
tetrag. $(B_{12})_4C_3$	c = 5,06 Å	a = 8,75 Å		
o.-rhomb. $(B_{12})_8C_{12}$	c = 5,08 Å	b = 8,80 Å	a = 17,93Å	
tetrag. α-$B_{12}Al$	a = 10,16Å	c = 14,28Å		(71)
o.-rhomb. γ-$B_{12}Al$	c = 10,16Å	a = 16,56Å	b = 17,53Å	(72)
$(B_{12})_4C_2Al_3$				(68)
o.-rhomb.(I)	c = 5,80 Å	a = 12,34Å	b = 12,63Å	
o.-rhomb.(II)	c = 10,16Å	b = 12,63Å	a = 6,17 Å	
tetrag. Hochtemp.-Modif.	c = 5,09 Å	a = 8,82 Å		
tetrag. $B_{12}Be$	a = 5,08 Å	c = 8,80 Å		(67)

Es sei nur kurz darauf verwiesen, daß man diese Betrachtungsweise fortführen kann unter Einführung der hexagonal dichtesten Packung und einer tetragonal dichten Packung als Ausgangsmodell. Auf solche Weise lassen sich sämtliche bisher bekannten Boride mit B_{12}-Einheiten, einschließlich der anstatt B_{12}-Ikosaedern B_{12}-Kuboktaeder enthaltenden Boride $B_{12}U$, $B_{12}Zr$, $B_{12}L$ (L = Lu, Tm, Er, Ho, Y, Dy) in die angedeuteten Gitterbeziehungen einordnen, wie V.I.MATKOVICH, R.F. GIESE, JR.und J. ECONOMY (73) gezeigt haben.

Es wird bis zur endgültigen Erschließung des Systems Bor-Kohlenstoff noch verschiedenster und eingehender Untersuchungen bedürfen. Die neuen Ergebnisse dieser Arbeit deuten an, daß man die beschriebenen (und evtl. noch zu erwartenden) Borcarbide aus der Sicht des elementaren Bors und der Boride sehen muß, wenn diese bis zu etwa 30 Gewichtsprozent Kohlenstoff enthalten, worauf schon hingewiesen wurde. Das läßt wegen der Vielfalt der Strukturen sowohl des elementaren Bors wie der Boride noch überraschende Ergebnisse für das System Bor-Kohlenstoff erwarten. Wie eingangs der Diskussion angedeutet, dürften jedoch auch solche Borcarbide von Interesse sein, die keine B_{12}-Ikosaeder enthalten. In ihnen könnte die Gitterstruktur beispielsweise vom Graphit- oder auch Diamantgitter her bestimmt sein, in das einzelne Boratome eingebaut sein könnten. Auch solche - bisher rein hypothetischen - Verbindungen könnten noch interessante Entdeckungen im System Bor-Kohlenstoff bringen.

h) Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Borcarbiden unter möglichst reinen Versuchsbedingungen. Ausgehend von der großen strukturellen Ähnlichkeit zwischen α-rhomboedrischem Bor und Borcarbid, $B_{12}C_3$, wurde nach dem VAN ARKEL-Verfahren versucht, durch gemeinsames Aufwachsen von Bor und Kohlenstoff auf Tantaldrähten zu reinen Borcarbiden zu gelangen. Das Verfahren ist bekanntermaßen geeignet zur Darstellung von α-Bor durch Zersetzung von BJ_3 im Temperaturbereich von 850-1100°; als Kohlenstoffkomponente erwies sich CJ_4 günstig. Die Verbindung zersetzt sich zwischen 800-1100° und liefert insbesondere in Gegenwart von Bor- und Aluminiumjodiden reinen Kohlenstoff.

In einer hochvakuumdichten Duranglasapparatur wurden beide Verbindungen gleichzeitig hochsublimiert und bei Temperaturen von 900 bis 1100° pyrolysiert.

Bei 900° entsteht mikrokristallines α-Bor in erstaunlichen Mengen, wenn Spuren von CJ_4 in der Gasphase anwesend sind. Dagegen wird diese Bormodifikation bei Temperaturen oberhalb 1000° in keinem Fall mehr gebildet. Es entsteht hier fast ausschließlich β-rhomboedrisches Bor.

Bei einer Abscheidungstemperatur von 900° und einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (100 bis 50)/1 bilden sich orthorhombische Kristalle mit a = 17,93 Å, b = 8,80 Å, c = 5,085 Å und der Dichte 2,42 g/cm^3. Vergleichende Mikrosondenmessungen an Einkristallen ergaben einen C-Gehalt von etwa 13 Gewichtsprozent. Daraus läßt sich ein bisher nicht beschriebenes Borcarbid $(B_{12})_8C_{12}$ bzw. B_8C (theoretischer C-Gehalt: 12,2 Gew.%) errechnen. Nach Mikrosondenmessungen können Fremdelemente wie Mg, Al, Si, Fe, Ta, J, N und O ausgeschlossen werden. Bei 1000° und darüber wird die Phase $(B_{12})_8C_{12}$ nicht mehr gebildet.

Innerhalb eines Partialdruckverhältnisses von $BJ_3/CJ_4 \sim$ (10 bis 1) /1 bilden sich bei Abscheidungstemperaturen von 900° nach röntgenographischer Aussage nebeneinander amorphes Bor und amorpher Kohlenstoff, je nach Versuchsbedingungen in wechselnder Zusammensetzung. Dieser röntgenographische Befund kann jedoch nur bedingt richtig sein. Dies zeigt eine Abscheidung, die bei völlig einheitlichen Versuchsbedingungen entstand und formal einem $B_{2,2}C$ entspricht. Obwohl auch hier ausschließlich die Röntgeninterferenzen des amorphen Bors bzw. des amorphen Kohlenstoffs vorliegen, kann es sich in Wirklichkeit nicht nur um diese beiden Erscheinungsformen nebeneinander handeln. Die gemessene Dichte dieser Abscheidung beträgt nämlich 2,34 bis 2,36 g/cm^3, die theoretisch errechenbare Dichte für B_{amorph} / C_{amorph} = 2,2/1 beträgt bestenfalls 2,31 g/cm^3; auch die theoretische Dichte für amorphes $B_{12}C_3$ (wenn man annimmt, das gesamte vorhandene Bor sei als amorphes Borcarbid gebunden) neben dem restlichen ungebundenen (amorphen) Kohlenstoff hat etwa den gleichen Wert. Die gemessene hohe Dichte von 2,34 bis 2,36 g/cm^3 ist nur so zu erklären, daß in der Abscheidung schon eine Verbindungsbildung in noch unbekannter Weise zwischen Bor und Kohlenstoff eingetreten ist. Es

muß sich mit anderen Worten also um eine neue (unbekannte) Bor-Kohlenstoff-Phase (mit hoher Dichte) in noch völlig amorpher Form handeln.

Das Borcarbid $B_{12}C_3$ oder B_4C tritt bei 1000° in amorpher Form auf, bei 1100° liegt es mikrokristallin vor. Einkristalle konnten nicht beobachtet werden. Die besten Ergebnisse für eine $B_{12}C_3$-Abscheidung wurden bei einem Verhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 2/1$ (der Komponenten in der Gasphase) erhalten. Bei einem Verhältnis 1/1 wurden dagegen sowohl bei 1000° wie bei 1100° fast ausschließlich röntgenographisch amorpher Kohlenstoff und amorphes Bor in wechselnder Zusammensetzung abgeschieden. Es ist anzunehmen, daß für diese röntgenographische Aussage dieselbe Einschränkung gilt, wie sie oben für ein (formales) $B_{2,2}C$ gemacht wurde.

Bei Pyrolysentemperaturen oberhalb 1000° und bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 10/1$ entstehen tetragonale Kristalle mit a = 8,75 Å, c = 5,06 Å und der Dichte 2,39 g/cm³. Mikrosondenmessungen ergaben einen C-Gehalt von etwa 7 Gew.%. Hieraus läßt sich ein neues Borcarbid $(B_{12})_4C_3$ bzw. $B_{16}C$ (theoretischer C-Gehalt: 6,5 %) errechnen. Fremdelemente wie Mg, Al, Si, Fe, Ta, J, N und O können nach Mikrosondenmessungen ausgeschlossen werden. Wesentlich erscheint, daß die Lage der DEBYE-SCHERRER-Linien, die Intensitäten und somit auch die Gitterkonstanten von $(B_{12})_4C_3$ mit den von J.L.HOARD et al. (48) für das sogenannte tetragonale Bor I ($(B_{12})_4B_2$) berichteten völlig übereinstimmen.

Theoretische Berechnungen (65,66) sowie experimentelle Arbeiten (69) verschiedener Autoren über das $(B_{12})_4B_2$ gaben bisher Grund zu der Vermutung, daß die Bildungsweise dieser "Bormodifikation" an gewisse Verunreinigungen gebunden ist, die zusammen mit den beiden Einzelboratomen die tetragonale Struktur stabilisieren. Die eigenen Ergebnisse legen es darüber hinaus nahe, hinsichtlich des tetragonalen Bors (I) nicht von einer Bormodifikation, sondern eher von einem Borid mit hohem Borgehalt zu sprechen. Im Falle des oben beschriebenen $(B_{12})_4C_3$ sind dabei die beiden Einzelboratome durch zwei C-Atome substituiert. Für das restliche C-Atom kann man eine statistische Verteilung annehmen (1 C-Atom / Elementarzelle). Ein Beweis für diese Annahme ist u.a. darin zu sehen, daß die tetrago-

nale "Bormodifikation" bei der Pyrolyse von reinstem (zonengeschmolzenem) BJ_3 unter sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden konnte (35-37).

Im gesamten Temperaturbereich (900 - 1100°) bildet sich bei einem Dampfdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (50 bis 15)/1 eine gelb-bräunliche Phase von auffallender Weichheit. Mikrosondenmessungen ergaben bisher nur qualitative Hinweise; die Phase enthält neben Bor mit Sicherheit Kohlenstoff, Fremdelemente wie Mg, Al, Si, Fe, Ta, J, N und O konnten nicht nachgewiesen werden. Röntgenuntersuchungen und Dichten (2,34 - 2,35 g/cm^3) lieferten bisher nur Hinweise auf β-rhomboedrisches Bor. Nach den bisherigen Ergebnissen handelt es sich um ein neues Borcarbid, am besten beschreibbar als β-Bor, das interstitiell (etwa 5 Gew.%) Kohlenstoff enthält.

Die vorliegende Arbeit zeigt die Möglichkeit, weit unterhalb der Schmelzpunkte der Elemente Bor und Kohlenstoff zu Borcarbiden zu gelangen. Dieses ist für die Reinheit der Verbindungen von großer Wichtigkeit, da durch die Umgehung einer Darstellung aus der Schmelze Verunreinigungen weitgehend ausgeschlossen werden können. Die Vielfalt der Erscheinungen bei den Ergebnissen deutet an, daß es bis zur völligen Erforschung des Systems Bor-Kohlenstoff noch ein weiter Weg ist. Jedoch dürfte die weitere Beschäftigung mit diesem System im Hinblick auf eine mögliche Verwendung als Halbleitermaterial von größtem Interesse sein. Es müßte beispielsweise möglich sein, größere Einkristalle der neuen Phasen $(B_{12})_8C_{12}$ und $(B_{12})_4C_3$ darzustellen, etwa durch epitaktisches Abscheiden auf reinstem Bor im Rahmen von Transportreaktionen. Durch die Verwendung von inertem Trägergas für die evtl. zu variierenden Ausgangskomponenten und ihre dadurch mögliche genaue Dosierung erscheint eine einheitliche Ausbildung solcher Kristalle durchaus möglich. Die zu überwindenden Schwierigkeiten auf diesem Wege sind sicherlich groß, erscheinen jedoch nicht unüberwindlich.

2. Beschreibung der Versuche

a) Darstellung der Ausgangsverbindungen

Versuch 1: Darstellung von CJ_4

Zweck: Darstellung von Kohlenstofftetrajodid nach H.SOROOS und I.B. HINCAMP (43); Reaktionsgleichung:

$$CCl_4 + 4CH_3J \rightleftharpoons CJ_4 + 4CH_3Cl \quad (AlCl_3)$$

Durchführung: Die reinen (durch Destillation und Trocknen vorbehandelten) Ausgangsverbindungen, Kohlenstofftetrachlorid und Methyljodid wurden zunächst einzeln unter Zugabe je einer katalytischen Menge wasserfreien Aluminiumchlorids destilliert. Dann wurden unter Rühren beispielsweise 108g (0,7 Mol) CCl_4 mit 418 g (2,94 Mol) CH_3J im 500 ml-Dreihalskolben unter Reinst-Stickstoffatmosphäre umgesetzt, wobei wieder eine katalytische Menge von wasserfreiem Aluminiumchlorid zugesetzt worden war. Das gebildete Methylchlorid wurde bei leicht erhöhter Badtemperatur (40°) über eine Kolonne abdestilliert. Die Umsetzung benötigte etwa zwei Stunden; es wurde noch eine weitere Stunde gerührt und anschließend unter Rühren 100 ml luftfreies Wasser zugegeben, um das vorhandene Aluminiumchlorid zu zerstören. Das Rohprodukt wurde unter Stickstoff filtriert und mit 50 ml luftfreiem Wasser, danach mit 15 ml Äthylalkohol (zweimal) und zuletzt mit 15 ml Äther (zweimal) gewaschen. Zuweilen war es nötig, die Waschvorgänge mit Alkohol und Äther noch ein bis zweimal zu wiederholen. Getrocknet wurde im Hochvakuum (4-5 Stunden bei laufender Quecksilberdiffusionspumpe). Aufbewahrt wurde stets unter Stickstoff.

Ergebnis: Für den als Beispiel genannten Ansatz wurden 304 g CJ_4 (84 % der Theorie, auf CCl_4 bezogen) tiefrotes kristallines Produkt isoliert.

Versuch 2: Reinigung von CJ_4 durch Sublimation

Zweck: Abtrennung von $Al(OH)_3$ (entstanden durch Hydrolyse des $AlCl_3$ bei der Darstellung von CJ_4) aus dem Rohprodukt CJ_4.

Durchführung: Die Reinigung durch Sublimation konnte in dem in Abbildung 20 wiedergegebenen Gefäß durchgeführt werden.

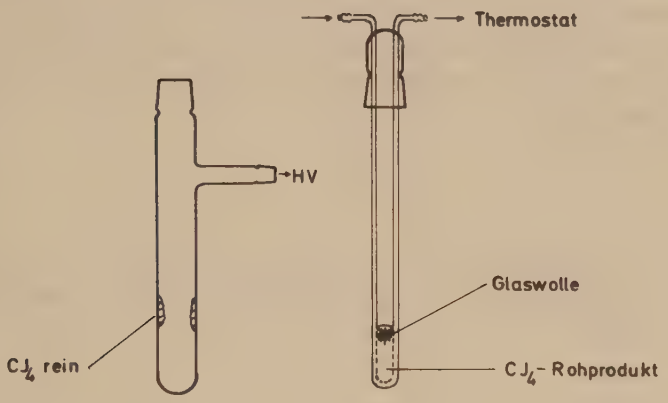

Abb. 20 CJ_4-Sublimationsgefäß

Das Rohprodukt wurde in den bezeichneten Vorratsteil eingefüllt und mit einem Glaswollebausch bedeckt, um so das Mitreißen von $Al(OH)_3$ zu verhindern. Die Sublimation unter dauerndem Ziehen der Quecksilberdiffusionspumpe begann bei etwa 60°, was einen gewissen Anhaltspunkt für den Dampfdruck des CJ_4 bei dieser Temperatur gab (0,01 Torr). Um den Prozeß zu beschleunigen, wurde jedoch der Partialdruck auf 1-2 Torr erhöht. Dies entsprach einer Temperatur von 130-140° der Thermostatflüssigkeit (Diäthylenglykol) und einer wesentlich besseren Sublimationsgeschwindigkeit.

Mit dem genannten Sublimationsgefäß waren in etwa 10 Stunden 15 g CJ_4 zu reinigen. Dieses fand sich in teilweise großen rubinroten Kristallen an der bezeichneten Stelle des Gefäßes. Im Vorratsteil war unter der Glaswolle wie gewünscht $Al(OH)_3$ bzw. Al_2O_3 in flockiger Form zurückgehalten worden. Daneben lagen wahrscheinlich geringe Mengen an Zersetzungsprodukten aus CJ_4 vor. Als nachteilig erwies sich, daß das gereinigte CJ_4 äußerst fest an der inneren Glaswandung saß und nur schwer mechanisch abgelöst werden konnte, was die Möglichkeit erneuter Verunreinigungen einschloß.

Ergebnis: Die geschilderte Reinigungsmethode erschien vor allem wegen der zeitraubenden Sublimation für den gewünschten Zweck unzureichend. Es sollte daher ein Weg gefunden werden, die Reinigung während eines jeden Pyrolysenversuches zu bewerkstelligen. Das stellte an die Konstruktion des Zersetzungsgefäßes die Anforderung, das Rohprodukt aufzunehmen und die Trennung von $Al(OH)_3$ zu erlauben. Bei der Beschreibung des Zersetzungsgefäßes (Versuch 5) soll hierauf erneut eingegangen werden.

Versuch 3: Darstellung von BJ_3

Zweck: Die von T.RENNER (44) vorgeschlagene Darstellung aus Lithiumboranat und Jod in n-Hexan sollte unter Verwendung von Natriumboranat ausprobiert werden:

$$3\ NaBH_4 + 8\ J_2 \longrightarrow 3\ BJ_3 + 4\ H_2 + 4\ HJ + 3\ NaJ$$

Durchführung: Vorliegendes käufliches $NaBH_4$ mußte zunächst durch Mahlen in einer Kugelmühle aktiviert werden. In zwei Ansätzen wurden zunächst je 57 g $NaBH_4$ (1,5 Mol) in 200 ml n-Hexan ("für Chromatographie") 20 und 60 Stunden lang gemahlen.

In zwei anderen Ansätzen wurden jeweils die gleichen Mengen $NaBH_4$ mit wenig kristallinem LiH versetzt (75) und ebenfalls 20 bzw. 60 Stunden lang dem Mahlprozeß unterworfen.

Dann wurde beispielsweise ein Ansatz unter Stickstoff in einen 1l-Dreihalskolben gespült und das aufgequollene Mahlgut mit n-Hexan ("für Chromatographie") auf etwa 1 l aufgefüllt. Danach wurden sukzessive 500 g Jod (2,0 Mol) unter Eiskühlung zugesetzt. Während der Reaktion wurde gerührt (KPG-Rührer); die entstehenden Gase konnten durch einen aufgesetzten Rückflußkühler entweichen (Abzug). Die Umsetzung war beendet, wenn Entfärbung der Lösung eingetreten war. Hierauf wurde die BJ_3-Lösung weiter verarbeitet.

Ergebnis: Es erwies sich als vorteilhaft, dem Mahlgut etwas kristallines Lithiumhydrid zuzugeben. Dadurch konnte die benötigte Zeit für eine völlige Umsetzung beträchtlich herabgesetzt werden. Dieses geht aus folgender Gegenüberstellung deutlich hervor:

Ansatz	$NaBH_4$	$NaBH_4$	$NaBH_4$ mit LiH	$NaBH_4$ mit LiH
Mahldauer (Stunden)	20	60	20	60
Reaktionszeit (Stunden)	170	72	60	24

Versuch 4: Reinigung von BJ_3 durch Ausfrieren in n-Hexan

Zweck: Nach der von W.DIETZE (37) entwickelten Arbeitstechnik sollte BJ_3 gereinigt werden.

Durchführung: Die aus Versuch 3 erhaltene BJ_3-Lösung in n-Hexan wurde durch eine G2-Fritte unter Stickstoff in den 1 l-Kolben A (mit aufgesetztem Kolben B, vgl. Abbildung 21) filtriert. Im Methanol-Trockeneis-Bad wurde auf -55° herabgekühlt und die Lösung etwa 30 bis 40 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde das n-Hexan möglichst vollständig in den Kolben B abdekantiert und die letzten Lösungsmittelreste aus dem Kolben A am HV entfernt. Es schloß sich eine Sublimation des BJ_3 an.

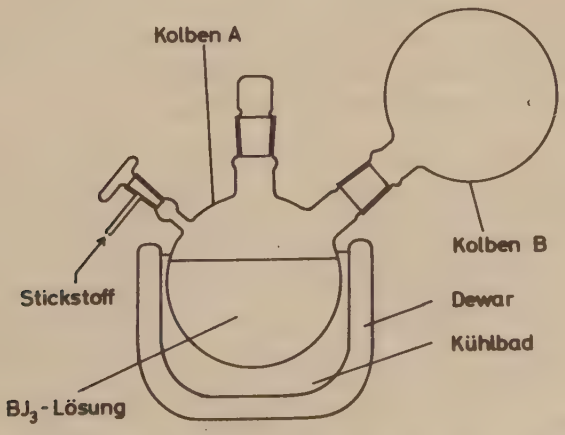

Abb. 21 Anordnung zum Ausfrieren von BJ_3 aus n-Hexan

Ergebnis: Nach der Sublimation wurden bei Einsatz der in Versuch 3 genannten Mengen beispielsweise 250 g BJ_3 (85 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes Jod) von großer Reinheit mit einem Schmelzpunkt von 48,5° gefunden.

b) Versuchsanordnung für eine gemeinsame Pyrolyse von BJ_3 und CJ_4

Versuch 5: Konstruktion einer geeigneten Zersetzungsapparatur

Zweck: Es sollte eine möglichst einfache und vielseitige Versuchsanordnung gefunden werden. Ein wichtiger Teil der Apparatur, die für ein extrem sauberes Arbeiten unerläßlichen HV-dichten Stromeinführungen, lag vor. Er hatte sich bereits bei W.DIETZE (37) bei der Darstellung von α-rhomboedrischem roten Bor bestens bewährt. Das Augenmerk richtete sich demnach zunächst auf die Konstruktion des Zersetzungsgefäßes. An dieses waren folgende Anforderungen zu stellen:
1. Beide Ausgangsverbindungen mußten gleichzeitig pyrolysierbar sein. Das Gefäß sollte also diese Verbindungen aufnehmen können und es erlauben, verschiedene Dampfdrücke der beiden Ausgangsverbindungen einzustellen.
2. Der Vorratsteil für CJ_4 sollte es gestatten, die Sublimation zur Reinigung dieser Verbindung (Abtrennung von anwesendem $Al(OH)_3$, vgl. Versuch 2) während eines Pyrolysenversuches durchzuführen.
3. Auf Hähne etc. in Umgebung der Pyrolysenzone sollte verzichtet werden, um durch Erwärmung des Schliffettes bedingte mögliche Verunreinigungen sowie Lufteinbrüche zu vermeiden.

Durchführung: Es wurden mehrere Gefäße entwickelt. Unter ihnen stellte sich das bereits in Abb.5 gezeigte als besonders geeignet heraus. An der bezeichneten Stelle konnte mit einem entsprechend gebogenen Glasrohr CJ_4 eingefüllt, danach in den unteren Teil BJ_3 einsublimiert werden. Die aufgeweiteten Stellen des Gefäßes dienten zur Aufnahme lockerer Glaswolle. Dadurch sollte während eines Versuches einmal das Mitreißen von $Al(OH)_3$ in den Pyrolysenraum verhindert werden, zum anderen sollte die Sublimation von CJ_4 in den unteren (während eines Versuches kälteren) BJ_3-Vorratsteil ausgeschaltet werden. Die Vorratsteile für BJ_3 und CJ_4 waren mit zwei verschiedenen Thermostaten (Fül-

lung: Diäthylenglykol) verbunden, um so die Dampfdrücke dieser Verbindungen innerhalb der möglichen Grenzen beliebig variieren zu können. Ein herausragendes Fenster in Höhe der Pyrolysenzone sollte für den Fall starker Kohlenstoffbeschläge eine einwandfreie Temperaturmessung gestatten.

Die vorhandenen Stromeinführungen bestanden aus flachen Tantalbändern (350 x 10 x 1,5 mm), die mit Hilfe von eingeschraubten wasserkühlbaren Tantal-Normalschliffen (NS 19) von oben in das Zersetzungsgefäß eingeführt werden konnten. Sie enthielten am unteren Ende einen 3 mm starken Tantal-Halterungsdraht. Dieser war in zwei in die Tantalbänder eingesägte Kerben eingehämmert worden. Am Tantal-Halterungsdraht wurde durch Einklemmen in eingesägte Schlitze die Pyrolysenunterlage aus Tantaldraht (1 mm oder 0, 5 mm stark) befestigt. Der Stromzuführungs- bzw. Abscheidungsteil war über einen NS 45-Schliff mit dem Zersetzungsgefäß verbunden und konnte so nach jeder Pyrolyse leicht herausgenommen werden. Als Schliffett wurde ausschließlich halogenresistentes KEL-F-Wachs (ein perfluorierter Kohlenwasserstoff) verwendet.

Der Starkstrom wurde über Kupferbänder von zwei Transformatoren geliefert. Der eine hiervon war regelbar und belastbar bis zu 30 Ampere, der andere setzte die an ihn angeschlossene Spannung um den Faktor 1:8 herab und war dafür entsprechend stärker belastbar. Die Messung der Stromstärke wurde durch einen Stromwandler bewerkstelligt; an ihn war ein Schreibgerät angeschlossen, das auch über längere Versuchszeiten eine graphische Festlegung der Stromstärke ermöglichte. In ähnlicher Weise wurde der Spannungsverlauf festgehalten. Die Temperatur des glühenden Drahtes wurde mit einem Mikrostrahlungspyrometer (Pyrowerk, Hannover) bestimmt.

An das Zersetzungsgefäß war zunächst eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte U-Falle angeschlossen, um bei der Zersetzung entstandenes Jod, nicht umgesetztes Borjodid sowie flüchtige Zersetzungsprodukte von Kohlenstofftetrajodid (insbesondere C_2J_2) sukzessive von unten nach oben ausfrieren zu können. Die U-Falle war über eine weitere mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle mit einer ständig laufenden Quecksilberdiffusionspumpe verbunden.

Alle Glasteile der Apparatur bestanden aus Duranglas. In Abbildung 22 ist der Aufbau der Apparatur schematisch wiedergegeben.

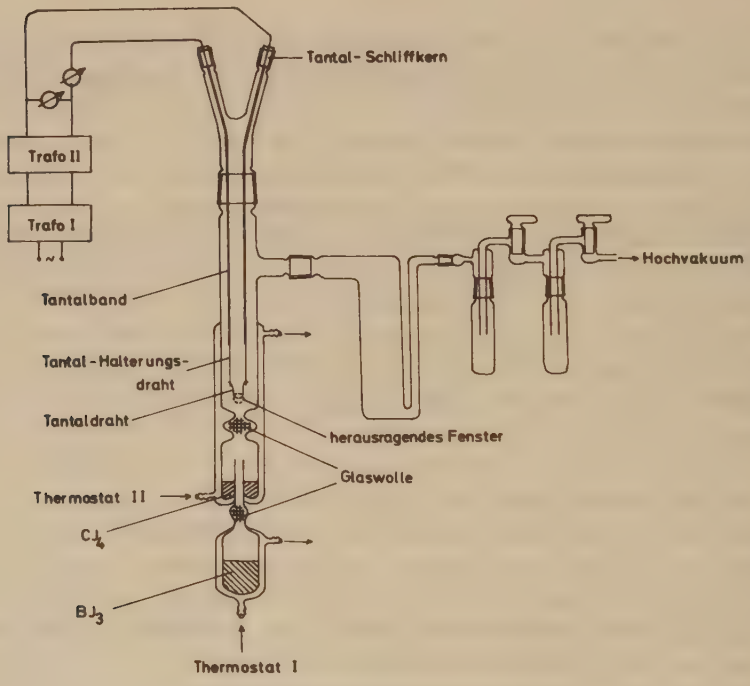

Abb. 22 Apparatur für gemeinsame Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4

Ergebnis: Mit der geschilderten Versuchsanordnung war es bestens möglich, im Temperaturbereich von 900-1100° Pyrolysen durchzuführen. Bei Abscheidungstemperaturen über 1000° war es notwendig, den Verbindungsschliff zwischen Zersetzungsgefäß und Stromeinführungsteil durch Gegenblasen von Preßluft zu kühlen (hohe Wärmeabgabe der Tantalbänder), um so eine einwandfreie Dichtung zu gewährleisten. Das mit CJ_4 vorliegende $Al(OH)_3$ wurde durch den Glaswollebausch völlig zurückgehalten. Eine Sublimation von CJ_4 in den unteren (kälteren) Teil des Zersetzungsgefäßes wurde in nur unerheblichen Mengen beobachtet. Das aus dem Zersetzungsgefäß herausragende Fenster erwies

sich als sehr vorteilhaft. Trotz zuweilen sehr starker Kohlenstoff-Beschläge an der Innenwandung blieb das Fenster immer frei davon. So war bei allen Versuchen eine einwandfreie Beobachtung und Messung der Temperatur möglich.

c) Gemeinsame Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4 bei 900° an 0,5 mm starken Tantaldrähten

Vor jedem Versuch wurde das Zersetzungsgefäß über Nacht im Temperofen bei 380° belassen, um soweit als eben möglich Feuchtigkeitsspuren auszuschließen. Nach dem Ansetzen an die Apparatur wurde auf HV evakuiert und danach peinlichst mit einem Radiostaten auf Dichtigkeit geprüft. Auf diese Weise sollten auch Spuren von Lufteinbrüchen während eines Versuches mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Danach wurden, wie in der Versuchsanordnung beschrieben, die beiden Ausgangsverbindungen CJ_4 und BJ_3 sowie Glaswolle in das Zersetzungsgefäß eingebracht. Die Pyrolysenunterlage aus Tantal war so bemessen, daß sich nach dem Einsetzen des Abscheidungsteils in das Gefäß der Tantaldraht in Höhe des Schaufensters befand. Nach Einschalten der gewünschten Temperaturen am Draht und für die BJ_3- bzw. CJ_4-Vorratsteile konnte die Pyrolyse beginnen.

Die im folgenden angegebenen Dampfdrücke sind aus dem in Abb. 4 wiedergegebenen Diagramm abgeschätzt. Die angeführten Ausbeuten sollen nur einen ungefähren Anhalt für den Grad der Umsetzung geben. Sie sind ausnahmslos auf umgesetztes Bor bezogen, da wegen der teilweise verschiedenen Zusammensetzung der Produkte genauere Angaben nicht möglich sind. Bei der Berechnung der Ausbeuten wurde ferner die Annahme gemacht, daß rund 50 % des jeweils angebotenen Kohlenstoffs für die Abscheidung verbraucht wurde.

Versuch 6: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis BJ_3/CJ_4 ~ (400 bis 1)/1 (Orientierungsversuch)

Zweck: Es sollte bei möglichst konstantem BJ_3 Partialdruck der Dampfdruck von CJ_4 sukzessive um etwa je 40° erhöht werden, um in einem orientierenden Versuch eine erste Übersicht über mögliche Verbindungsbildungen zu erhalten.

Durchführung: Um die Haftbarkeit der gesamten Abscheidung durch TaB_2-Bildung zu erhöhen, wurde zunächst nur BJ_3 abgeschieden. Als Thermostattemperatur für den BJ_3-Vorratsteil wurden 22° gewählt, was einem BJ_3-Dampfdruck von etwa 0,2 Torr entspricht. Der CJ_4-Vorratsteil wurde zunächst auf 15° eingestellt, bei dieser Temperatur beträgt der CJ_4-Partialdruck etwa 5×10^{-4} Torr. Eine tiefere Temperatur wäre für die Absicht, die Anwesenheit von CJ_4 in der Gasphase zunächst auf ein Minimum zu beschränken, idealer gewesen, war jedoch infolge zunehmender Viskosität des Diäthylenglykols (Füllung des dauernd laufenden Thermostaten) nicht zu erreichen.

Nach zwei Stunden wurde die Badtemperatur für CJ_4 auf 50° erhöht, nach weiteren drei Stunden auf 90° (gleichzeitig BJ_3 auf 31°) und wieder nach drei Stunden auf 130° (gleichzeitig BJ_3 auf 40°) erhöht. Das Erhöhen der BJ_3-Temperatur war erforderlich, da die Sublimationsgeschwindigkeit dieser Verbindung nach Erhöhen des Dampfdruckes von CJ_4 auf ca. 0,01 Torr (60°) deutlich zurückging. Bei 130° (für CJ_4) konnte noch 3,5 Stunden pyrolysiert werden (Verbrauch des BJ_3). Danach wurde der Tantaldraht langsam innerhalb von 20 bis 30 Minuten auf Zimmertemperatur abgekühlt, um ein Abspringen der Abscheidung zu verhindern; gleichzeitig wurde die Heizung für den CJ_4-Thermostaten abgestellt und das heiße Diäthylenglykol möglichst rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt, um weitere Zersetzung von CJ_4 am abkühlenden Draht zu verhindern. Danach wurde der Abscheidungsteil mit der Abscheidung aus dem Zersetzungsgefäß herausgenommen und die Abscheidung untersucht.

Die Heiztemperaturen mit den entsprechenden Dampfdrücken (in Torr) der Ausgangsverbindungen und die Dauer der einzelnen Versuchsphasen sind im folgenden unter den Versuchsdaten zusammengestellt. Der besseren Übersicht halber ist gleich die Art der Abscheidung mit angegeben (Borcarbide als einfachste Formeln).

Die Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 900°
Tantaldraht: 98 mm lang, 0,5 mm stark
Pyrolysendauer: 11,5 Stunden
Stromstärke: von 7,4 bis 14 Ampere ansteigend
Spannung: von 2,4 bis 5,2 Volt ansteigend
Verbrauch: 185 g BJ_3, 13 g CJ_4

Abscheidung: 2,55 g entsprechend 47 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen:

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	22°	50°	31°	90°	40°	130°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,2	0,006	0,5	0,07	1	1
BJ_3/CJ_4	400 / 1		30 / 1		7 / 1		1 / 1	
Dauer (Std.)	2		3		3		3,5	
Abschei-dung	α-Bor		gelb-bräunl. Phase		B,C amorph		B,C amorph	

Direkt auf dem Tantaldraht fand sich eine dünne TaB_2-Schicht, darüber feinkristallines α-Bor in erstaunlicher Menge, aufgebaut aus zahlreichen dünnen Kristallnadeln und teilweise größeren Kristallen. Darauf folgte eine insbesondere nach kurzem Anätzen gelblich erscheinende lockere Schicht, die röntgenographisch Hinweise zum β-Bor lieferte. Es erschien möglich, daß diese Schicht aus zwei oder gar drei verschiedenen "Phasen" bestand, da eine mittlere Zone stärker als die angrenzenden Regionen von konzentrierter Salpetersäure herausgelöst wurde. Darüber fanden sich röntgenographisch amorphes Bor bzw. amorpher Kohlenstoff nebeneinander.

Ergebnis: Es hatte sich eine deutliche Abhängigkeit der jeweils entstandenen Phasen vom entsprechenden Partialdruckverhältnis der Ausgangskomponenten in der Dampfphase gezeigt, was insbesondere aus den ersten drei Spalten der einzelnen Versuchsphasen hervorgeht (siehe oben). Insgesamt waren entstanden: α-Bor, eine gelb-bräunliche Phase sowie Bor und Kohlenstoff in röntgenographisch amorpher Form.

Versuch 7: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (100 bis 50)/1

Zweck: Die Reproduzierbarkeit der Darstellung von α-Bor aus Versuch 6 sollte nachgeprüft werden. Außerdem sollte die "gelb-bräunliche Phase" in größerer Ausbeute erhalten und gleichzeitig die untere CJ_4-Partialdruckgrenze für die Bildung dieser Schicht näher bestimmt werden.

Durchführung: Zunächst wurde wie in Versuch 6 nur Bor abgeschieden. Danach wurde CJ_4 für sechs Stunden auf 35°, danach (bis zum Verbrauch von BJ_3) für acht Stunden auf 45° erwärmt. Die einzelnen Versuchsdaten waren:

Pyrolysentemperatur: 900°
Tantaldraht: 98 mm lang, 0,5 mm stark
Pyrolysendauer: 16 Stunden
Stromstärke: von 7,5 bis 16 Ampere ansteigend
Spannung: von 2,4 bis 5,8 Volt ansteigend
Verbrauch: 205 g BJ_3, 2 g CJ_4
Abscheidung: 3,48 g entsprechend 61 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	22°	35°	22°	45°
Dampfdruck (Torr)	0,2	0,0005	0,2	0,002	0,2	0,004
BJ_3/CJ_4	400 / 1		100 / 1		50 / 1	
Dauer (Std.)	2		6		8	
Abscheidung	α-Bor		B_8C		B_8C	

Entstanden war wie in Versuch 6 zunächst α-rhomboedrisches Bor in kristalliner Form, das radial vom Substrat weggewachsen war. Darüber fand sich in teilweise größeren Kristallen eine neue Phase, die nach Röntgenuntersuchungen orthorhombisch ist und die als ein neues Borcarbid, $(B_{12})_8C_{12}$, identifiziert werden konnte. Nach dem Anätzen mit warmer Salpetersäure zeigte sich ein deutlicher Unterschied zum α-Bor: dieses erschien schön rot mit seinen freigelegten Strukturen, die Phase $(B_{12})_8C_{12}$ blieb schwarz und war leichter abzulösen. Die mikroskopische Untersuchung lieferte Andeutungen von sehr geringen Mengen an gelb-bräunlicher Phase direkt auf der Oberfläche der Abscheidung.

Ergebnis: Bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (100 bis 50)/1 wurde eine neue orthorhombische Borcarbid-Phase gebildet. Für ein Verhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 50/1$ schien die Bildung der gelb-bräunlichen Phase einzusetzen.

Versuch 8: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 100/1$

Zweck: Versuch 7 sollte unter konstantem Partialdruckverhältnis wiederholt werden, um die Reproduzierbarkeit der orthorhombischen Phase $(B_{12})_8C_{12}$ zu bestätigen. Außerdem sollten durch längere Pyrolysenzeiten größere Kristalle erhalten werden, um die Untersuchungen röntgenographischer Art zu vereinfachen.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren. Nach erfolgter Borabscheidung wurde für vierzehn Stunden das Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 100/1$ eingestellt, um die mit diesen Bedingungen korrespondierende Phase möglichst einheitlich zu erhalten. Es ergeben sich folgende Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 900°
Tantaldraht: 98 mm lang, 0,5 mm stark
Pyrolysendauer: 16 Stunden
Stromstärke: von 7,4 bis 17 Ampere ansteigend
Spannung: von 2,4 bis 6 Volt ansteigend
Verbrauch: 190 g BJ_3, 2 g CJ_4
Abscheidung: 3,45 g entsprechend 65 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	22°	35°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,2	0,003
BJ_3/CJ_4	400 / 1		100 / 1	
Dauer (Std.)	2		14	
Abschei-dung	α-Bor		B_8C	

Über einer kompakten, teilweise von schönen Einkristallen durchwachsenen α-Bor-Schicht war wieder die orthorhombische Phase $(B_{12})_8C_{12}$ entstanden. Ohne deutliche Abgrenzung gingen α-Bor-Kristalle in die obere Schicht über. In dieser fand sich bis zur Oberfläche hin teilweise α-Bor, was durch Anätzen sichtbar wurde. (Ein angeätzter Anschliff von α-Bor bzw. $(B_{12})_8C_{12}$ ist in Abb. 10 wiedergegeben.) Die $(B_{12})_8C_{12}$-Schicht enthielt Einkristalle bis zu 1,5 mm Länge (maximale Dicke 0,8 mm). Sie bedeckte praktisch die ganze Oberfläche der Abscheidung (siehe Abb. 9). Nur zum Drahtende hin fanden sich einige tetragonale Bor-II-Kuppen (siehe Abb. 7) sowie wenig amorphes Bor.

Ergebnis: Die orthorhombische Borcarbid-Phase $(B_{12})_8C_{12}$ ist bei entsprechenden Versuchsbedingungen zu erhalten.

Versuch 9: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
$BJ_3/CJ_4 \sim$ (30 bis 10)/1

Zweck: Die insbesondere in Versuch 6 erschienene, bisher nicht näher charakterisierte "gelb-bräunliche Phase" sollte näher auf ihre Entstehungsbedingungen untersucht werden. Dazu war es nötig, sie durch entsprechend längere Abscheidungszeiten in größerer Ausbeute zu erhalten, um ihre mikroskopische und röntgenographische Untersuchung

zu erleichtern.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren. Dabei ergaben sich folgende Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 900°
Tantaldraht: 98 mm lang, 0,5 mm stark
Pyrolysendauer: 21 Stunden
Stromstärke: von 7,6 bis 20,5 Ampere ansteigend
Spannung: von 2,5 bis 7,1 Volt ansteigend
Verbrauch: 250 g BJ_3, 8 g CJ_4
Abscheidung: 3,62 g entsprechend 51 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	22°	50°	22°	65°	25°	80°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,2	0,006	0,2	0,01	0,3	0,03
BJ_3/CJ_4	400 / 1		30 / 1		20 / 1		10 / 1	
Dauer (Std.)	2		6		6		7	
Abscheidung	α-Bor		gelb-bräunl. Phase		gelb-bräunl. Phase		gelb-bräunl. Phase	

Die gelb-bräunliche Phase war in einer Dicke von etwa 2,5 mm auf einer α-Bor-Schicht aufgewachsen. Entsprechend den Partialdruckveränderungen während des Versuches bestand die gelb-bräunliche Schicht aus drei sich leicht im Aussehen unterscheidenden Regionen, die jedoch röntgenographisch keine Unterschiede zeigten. In allen Aufnahmen wurden Hinweise zum β-Bor gefunden, die sich jedoch nur in sehr schwachen Linien zeigten. Die Dichte wurde mit 2,34 bis 2,35 g/cm^3

bestimmt. Auffallend war die große Weichheit der entstandenen Abscheidung, die hier völlig von der sonstigen Erscheinungsform abwich.

Ergebnis: Die gewählten Versuchsbedingungen entsprachen offensichtlich den Entstehungsbedingungen der gelb-bräunlichen Phase. Da bei höheren Abscheidungstemperaturen zunehmende Kristallisation erwartet wurde, sollte diese Phase dort näher untersucht werden. Die orthorhombische Phase $(B_{12})_8C_{12}$ hatte sich hier nicht mehr gebildet, wohl deshalb, weil die Entstehungsbedingungen (Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (100 bis 50)/1) nicht mehr gegeben waren.

Versuch 10: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (7 bis 2)/1

Zweck: In Versuch 6 waren bei einem Partialdruckverhältnis BJ_3/CJ_4 (7 bis 1)/1 amorphes Bor bzw. amorpher Kohlenstoff (Graphit) nebeneinander entstanden. Dieses Ergebnis sollte nachgeprüft werden. Außerdem interessierte es, ob bei einem Verhältnis B/C = 4/1 bereits bei 900° eine Bildung von $B_{12}C_3$ eintrat.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren, Einzelheiten gehen aus den Versuchsdaten hervor:

Pyrolysentemperatur: 900°
Tantaldraht: 98 mm lang, 0,5 mm stark
Pyrolysendauer: 19,5 Stunden
Stromstärke: von 7,5 bis 19,3 Ampere ansteigend
Spannung: von 2,5 bis 6,8 Volt ansteigend
Verbrauch: 225 g BJ_3, 22 g CJ_4
Abscheidung: 3,04 g entsprechend 45 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	29°	90°	29°	100°	33°	110°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,4	0,07	0,4	0,1	0,6	0,3
BJ_3/CJ_4	400 / 1		6 / 1		4 / 1		2 / 1	
Dauer (Std.)	2		6		6		5,5	
Abschei-dung	α-Bor		B,C amorph		B,C amorph		B,C amorph	

Über der entstandenen α-Bor-Schicht fand sich kein $B_{12}C_3$, sondern ausschließlich röntgenographisch amorphes Bor neben amorphem Graphit. Nach mikroskopischen Untersuchungen waren drei im Aussehen leicht unterschiedliche schwarz-glänzende Schichten auf dem α-Bor zu erkennen. Analytische Aussagen konnten wegen der geringen Mengen und vor allem wegen der schweren Trennbarkeit dieser Schichten voneinander nicht gemacht werden. Interessant erschien, daß sich nach dem Anätzen zwischen der α-Bor- und der amorphen Bor-Kohlenstoff-Schicht eine äußerst dünne zusätzliche Schicht befand. Es handelte sich um die gelb-bräunliche Phase, deren Entstehungsbedingungen während des Aufheizens des CJ_4-Vorrats für kurze Zeit vorhanden gewesen sein mußten.

Ergebnis: Der Versuch zeigte, daß bei Abscheidungstemperaturen von 900° die Entstehungsbedingungen für $B_{12}C_3$ noch nicht gegeben sind.

Versuch 11: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 1/1$

Zweck: Es lag nahe, unter ähnlichen, insgesamt aber einheitlicheren Bedingungen wie in Versuch 10 zu pyrolysieren, um mit Hilfe einer

C-Verbrennungsanalyse einen Überblick über die Zusammensetzung der amorphen Bor-Kohlenstoff-Schicht zu erhalten.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 10 verfahren. Nach der ausschließlichen Borabscheidung wurden die Versuchsbedingungen über die gesamte Versuchszeit konstant gehalten. Es ergaben sich folgende Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 900°
Tantaldraht: 98 mm lang, 0,5 mm stark
Pyrolysendauer: 16 Stunden
Stromstärke: von 7,5 bis 16,8 Ampere ansteigend
Spannung: von 2,4 bis 6,1 Volt ansteigend
Verbrauch: 220 g BJ_3, 45 g CJ_4
Abscheidung: 3,01 g entsprechend 41 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die beiden Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	40°	130°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	1	1
BJ_3/CJ_4	400 / 1		1 / 1	
Dauer (Std.)	1		15	
Abschei-dung	α-Bor		B,C amorph ("$B_{2,2}C$")	

Auf einer dünnen α-Bor-Schicht fand sich eine einheitlich erscheinende amorphe Bor-Kohlenstoff-Abscheidung. Eine C-Verbrennungsanalyse von Bruchstücken daraus ergab einen Gehalt von 33,8 Gew.% Kohlenstoff. Daraus ließ sich ein Verhältnis B/C = 2,2/1 errechnen, wobei andere Elemente natürlich ausgeschlossen wurden. Jedoch schien dies nach der extrem sauberen Arbeitsweise zulässig. Die Dichte der Abscheidung wurde mit 2,34 bis 2,36 g/cm^3 bestimmt.

Ergebnis: Der Versuch gab Auskunft über den Grad der Umsetzung von BJ_3 und CJ_4: bei einem Partialdruckverhältnis der Ausgangskomponenten $BJ_3/CJ_4 \sim 1/1$ verhielt sich die abgeschiedene Bormenge zum abgeschiedenen Kohlenstoff etwa wie 2/1. Die gemessene Dichte von 2,34 bis 2,36 g/cm^3 konnte im Sinne der Bildung einer noch unbekannten völlig amorphen Bor-Kohlenstoff-Phase gedeutet werden (siehe Diskussion der Ergebnisse).

d) Gemeinsame Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4 bei 1000° an 1 mm starken Tantaldrähten

Versuch 12: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (400 bis 1)/1 (Orientierungsversuch)

Zweck: Wie in Versuch 6 (Abscheidungstemperatur: 900°) sollten die Verhältnisse bei 1000° zunächst in einem orientierenden Versuch überblickt werden. Dazu sollten solche Dampfdruckverhältnisse gewählt werden, die im schon untersuchten Temperaturbereich (Versuche 6-11) zu charakteristischen Phasen geführt hatten.

Durchführung: Es wurde analog zu Versuch 6 verfahren. Die Wahl einer erhöhten Abscheidungstemperatur bedingte die Verwendung von stärkeren Tantaldrähten, um bei zu starker Reaktion des abgeschiedenen Bors mit der Pyrolysenunterlage eine mögliche Stromunterbrechung zu umgehen. Dabei ergaben sich folgende Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 1000°
Tantaldraht: 98 mm lang, 1 mm stark
Pyrolysendauer: 20,5 Stunden

Stromstärke: 29 bis 49 Ampere ansteigend
Spannung: 3,1 bis 7,3 Volt ansteigend
Verbrauch: 260 g BJ_3, 28 g CJ_4
Abscheidung: 3,63 g entsprechend 46 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	22°	35°	25°	70°	33°	110°	40°	130°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,2	0,002	0,3	0,02	0,6	0,3	1	1
BJ_3/CJ_4	400 / 1		100 / 1		15 / 1		2 / 1		1 / 1	
Dauer (Std.)	2		4		4		4		6,5	
Abschei-dung	β-Bor		gelb-bräunl. Phase neben β-Bor		gelb-bräunl. Phase		B_4C (amorph) neben B,C amorph		B,C amorph	

Das in der vorletzten Spalte angegebene Verhältnis (2/1) wurde so gewählt, um die wahrscheinlichsten Entstehungsbedingungen für $B_{12}C_3$ zu erhalten: in Versuch 11 hatte es sich ja gezeigt, daß bei einem eingestellten Dampfdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 1/1$ in der entsprechenden Abscheidung das Verhältnis Bor (amorph) / Kohlenstoff (amorph) $\sim$ 2/1 betrug.

Es war zunächst auffallend, daß sich in diesem Versuch kein α-Bor, sondern ausschließlich β-Bor auf dem Tantaldraht gebildet hatte. Ebenso konnte trotz des eingestellten Verhältnisses von 100/1 (s. oben)

kein orthorhombisches $(B_{12})_8C_{12}$ festgestellt werden (vergleiche dagegen Versuch 8). Auf der grau-schwarzen mikrokristallinen β-Bor-Schicht war dagegen die gelb-bräunliche Phase in zwei Abstufungen entstanden, deutlich den veränderten Versuchsbedingungen entsprechend. Die erste war von teilweise stark eingewachsenem β-Bor durchsetzt. Nach nur kurzem Anätzen mit warmer Salpetersäure zeigte sie sich weiterhin wie das gleichermaßen behandelte β-Bor grau-schwarz und war erst nach längerem Behandeln mit Salpetersäure davon unterscheidbar. Ihrem Gesamtcharakter nach schien sie jedoch mehr zu der über ihr befindlichen weichen gelblich braunen Schicht zugehörig zu sein. Über dieser Schicht fand sich röntgenamorphes Borcarbid ($B_{12}C_3$) mit amorphem Kohlenstoff und wenig amorphem Bor. In der obersten Schicht wurde nur Bor und Kohlenstoff in amorpher Form nebeneinander gefunden.

Ergebnis: Bei einer Abscheidungstemperatur von 1000° schienen die Bildungsbedingungen für α-Bor und orthorhombisches $(B_{12})_8C_{12}$ nicht mehr gegeben zu sein. Dafür hatten sich gebildet (s.a. Vers.6):β-rhomboedrisches Bor (mikrokristallin), die bisher uncharakterisierte gelb-bräunliche Phase sowie Borcarbid, $B_{12}C_3$, in amorpher Form und Bor und Kohlenstoff nebeneinander, ebenfalls in amorpher Form.

Versuch 13: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
$BJ_3/CJ_4 \sim$ (30 bis 10)/1

Zweck: Die im vorangegangenen Versuch entstandene gelb-bräunliche Phase sollte näher auf ihre Entstehungsbedingungen untersucht werden. Längere Abscheidungsdauer sollte dabei die Ausbeute erhöhen, um die weitere Untersuchung zu vereinfachen. Außerdem wurde sich dadurch eine Erhöhung des Kristallisationsgrades erhofft, was die röntgenographische Untersuchung dieser Phase ermöglicht hätte.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren. Dabei ergaben sich folgende Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 1000°
Tantaldraht: 98 mm lang, 1 mm stark
Pyrolysendauer: 21,5 Stunden
Stromstärke: von 28 bis 52 Ampere ansteigend
Spannung: von 3,1 bis 7,7 Volt ansteigend

Verbrauch: 240 g BJ_3, 8 g CJ_4
Abscheidung: 3,18 g entsprechend 48 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	22°	50°	22°	65°	25°	80°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,2	0,006	0,2	0,01	0,3	0,03
BJ_3/CJ_4	400 / 1		30 / 1		20 / 1		10 / 1	
Dauer (Std.)	2		6		6		7,5	
Abscheidung	β-Bor		gelb-bräunl. Phase		gelb-bräunl. Phase		gelb-bräunl. Phase	

Die auf der zuerst abgeschiedenen β-Bor-Schicht gebildete gelb-bräunliche Phase (Schichtdicke: ca. 3 mm) entsprach ziemlich genau der aus Versuch 9 erhaltenen analogen Schicht. Kristalle wurden nicht gefunden, auch keine röntgenographischen Hinweise auf zunehmende Kristallisation. Interessant war allerdings, daß sich auf der Oberfläche der Abscheidung eine dünne grau-schwarze Haut gebildet hatte. Sie unterschied sich insbesondere durch ihre größere Härte und Sprödigkeit von der unter ihr liegenden gelb-bräunlichen Phase. Röntgenuntersuchungen ergaben jedoch keine Hinweise irgendwelcher Art. Es wurde vermutet, daß die ganz zuletzt vorherrschenden Versuchsbedingungen zur Entstehung der Schicht beigetraten hatten (Dampfdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 10/1$). Dieses sollte jedoch bei einer höheren Abscheidungstemperatur (s. Versuch 19) untersucht werden, um dadurch eventuell bessere kristalline Eigenschaften der Schicht zu erhalten.

Ergebnis: Bezüglich der gelb-bräunlichen Phase brachte dieser Versuch nichts neues. Da eine zunehmende Kristallisation dieser Phase gegenüber den entsprechenden Versuchen bei 900° (insbesondere Versuch 9) nicht festzustellen war, wurde sie hier nicht weiter untersucht. Von einer Abscheidung dieser Phase bei 1100° wurde sich hinsichtlich ihrer Kristallisationseigenschaften mehr versprochen (s. Versuch 17).

Versuch 14: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim$ (5 bis 1)/1

Zweck: Es sollten die Entstehungsbedingungen für Borcarbid, $B_{12}C_3$, näher untersucht werden. Dabei sollte vor allem das Partialdruckverhältnis der Ausgangskomponenten bestimmt werden, für das eine Verbindungsbildung optimal war.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren. Dabei ergaben sich folgende Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 1000°
Tantaldraht: 98 mm lang, 1 mm stark
Pyrolysendauer: 17,5 Stunden
Stromstärke: von 28 bis 46 Ampere ansteigend
Spannung: von 3,0 bis 7,1 Volt ansteigend
Verbrauch: 190 g BJ_3, 33 g CJ_4
Abscheidung: 2,53 g entsprechend 41 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	31°	100°	33°	110°	40°	130°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,5	0,1	0,6	0,3	1	1
BJ_3/CJ_4	400 / 1		5 / 1		2 / 1		1 / 1	
Dauer (Std.)	2		4		4		7,5	
Abscheidung	β-Bor		B_4C (amorph) neben B,C amorph		B_4C (amorph) neben B,C amorph		B,C amorph	

Nach Verbrauch des Borjodids wurde in diesem Versuch noch ca. 30 Minuten ausschließlich Kohlenstoff abgeschieden. Dies äußerte sich in einem sprunghaften Anstieg der Strahlungstemperatur um etwa 80°. Da im Strom-Spannungs-Verlauf keine Änderung festzustellen war, konnte das nur heißen, daß die gemessene Strahlungstemperatur des glühenden Kohlenstoffs viel näher an der wahren Temperatur liegt als beispielsweise beim glühenden Bor oder auch Borcarbid ($B_{12}C_3$).

Auf zunächst abgeschiedenem β-Bor hatte sich amorphes $B_{12}C_3$ neben amorphem Bor und amorphem Kohlenstoff in anscheinend wechselnder Zusammensetzung abgeschieden. Nach Dichte- und Röntgenuntersuchungen an Bruchstücken erschienen die Entstehungsbedingungen für Borcarbid am günstigsten, die aus obiger Spalte 3 hervorgehen.

Ergebnis: Bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 2/1$ erschienen die Bildungsbedingungen für $B_{12}C_3$ (B_4C) innerhalb der gegebenen Versuchsanordnung am günstigsten. Dieses Ergebnis korrespondiert gut mit Versuch 11: dort hatte es sich gezeigt, daß bei einem eingestellten Dampfdruckverhältnis von $BJ_3/CJ_4 \sim 1/1$ das Verhältnis Bor/Kohlen-

stoff in der Abscheidung etwa bei 2/1 lag.

Versuch 15: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 2/1$

Zweck: Pyrolytische Darstellung von $B_{12}C_3$ nach den besonders günstig erscheinenden Bedingungen aus Versuch 14.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren. Dabei ergaben sich folgende Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 1000°
Tantaldraht: 98 mm lang, 1 mm stark
Pyrolysendauer: 14,5 Stunden
Stromstärke: von 29 bis 43 Ampere ansteigend
Spannung: von 3,1 bis 6,4 Volt ansteigend
Verbrauch: 195 g BJ_3, 23 g CJ_4
Abscheidung: 3,06 g entsprechend 52 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	33°	110°
Dampfdruck (Torr)	0,2	0,0005	0,6	0,3
BJ_3/CJ_4	400 / 1		2 / 1	
Dauer (Std.)	2		12,5	
Abscheidung	β-Bor		B_4C (amorph) neben B,C amorph	

Auf dem zunächst abgeschiedenen β-Bor fand sich amorphes Borcarbid ($B_{12}C_3$) neben röntgenamorphem Bor bzw. Kohlenstoff (Graphit).

Ergebnis: Offenbar setzte die $B_{12}C_3$-Bildung bereits bei 1000° ein. Jedoch reichte diese Temperatur nicht aus, um kristallines Produkt zu bilden.

e) Gemeinsame Pyrolysen von BJ_3 und CJ_4 bei 1100° an 1 mm starken Tantaldrähten

Versuch 16: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis BJ_3/CJ_4 ~ (400 bis 1)/1 (Orientierungsversuch)

Zweck: Wie in den Versuchen 6 und 12 sollte hier bei einer erhöhten Abscheidungstemperatur von 1100° zunächst durch sukzessives Heraufsetzen des CJ_4-Partialdruckes ein Überblick über mögliche Verbindungsbildungen erhalten werden.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren. Dabei ergaben sich folgende Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 1100°
Tantaldraht: 98 mm lang, 1 mm stark
Pyrolysendauer: 20 Stunden
Stromstärke: von 28 bis 62 Ampere ansteigend
Spannung: von 3,3 bis 8,6 Volt ansteigend
Verbrauch: 255 g BJ_3, 27 g CJ_4
Abscheidung: 3,35 g entsprechend 43 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	22°	35°	25°	70°	33°	110°	40°	130°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,2	0,002	0,3	0,02	0,6	0,3	1	1
BJ_3/CJ_4	400 / 1		100 / 1		15 / 1		2 / 1		1 / 1	
Dauer (Std.)	2		4		4		4		6	
Abscheidung	β-Bor		gelb-bräunl. Phase neben β-Bor		gelb-bräunl. Phase		B_4C (krist.) neben B,C amorph		B,C amorph	

Die Abscheidung entsprach in ihrer äußeren Erscheinung etwa der aus Versuch 12. Auf dem zuvor abgeschiedenen β-Bor, das auf der Unterseite stark mit dem Substrat reagiert hatte, fand sich wieder eine Schicht, die erst nach längerem Anätzen ihre Verwandschaft zu der gelbbräunlichen unbekannten Phase zeigte, darüber lag diese Phase in einheitlicher Form. Interessant war, daß diese Schicht nach dem Anätzen eine gelb-rötliche Erscheinungsform zeigte, auch erschien sie härter als die entsprechenden Abscheidungsformen bei niedrigeren Temperaturen. Jedoch zeigte auch sie nur röntgenographisch amorphen Charakter. Zunehmende Intensitäten und Schärfe der Linien der nach langen Belichtungszeiten erhaltenen β-Bor-Interferenzen konnten nicht beobachtet werden. Dagegen lieferte das abgeschiedene Borcarbid ($B_{12}C_3$) jetzt wesentlich schärfere Linien als bei den Versuchen um 1000°. Allerdings zeigten sich neben den $B_{12}C_3$-Interferenzen wieder Bor und Kohlenstoff in amorpher Beschaffenheit. In der obersten Schicht, die den Versuchsdaten der letzten Spalte in obiger Zusammenstellung entsprach, fand sich ausschließlich amorphes Bor bzw. amorpher Kohlenstoff nebeneinander.

Ergebnis: Bezüglich der Abscheidung von $B_{12}C_3$ war eindeutig eine zunehmende Kristallisation festzustellen, die der erhöhten Abscheidungstemperatur entsprach. Die gelb-bräunliche Phase zeigte insgesamt keine neuen Eigenschaften, die eine nähere Charakterisierung zugelassen hätten. Außerdem zeigte dieser Versuch die obere Temperaturgrenze, die bei solchen Abscheidungen auf Tantaldrähten gegeben war: die Temperatur wurde entlang der Abscheidung etwas unregelmäßig, so daß keine völlige Temperaturkonstanz mehr gegeben war. Die orthorhombische Phase $(B_{12})_8C_{12}$ wurde nicht gefunden (vgl. Versuch 12).

Versuch 17: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 20/1$

Zweck: Es sollte versucht werden, unter konstanten Abscheidungsbedingungen bei längerer Versuchszeit die gelb-bräunliche Phase in größerer Menge zu erhalten. Die mäßige Temperaturkonstanz, die sich im Versuch 16 für die gewählte Abscheidungstemperatur angedeutet hatte, sollte dabei in Kauf genommen werden. Jedoch erhoffte man sich durch eine längere Abscheidungszeit einen zunehmenden Kristallisationsgrad der Phase.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren. Dabei ergaben sich folgende Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 1100°
Tantaldraht: 98 mm lang, 1 mm stark
Pyrolysendauer: 14,5 Stunden
Stromstärke: von 27 bis 52 Ampere ansteigend
Spannung: von 3,4 bis 6,9 Volt ansteigend
Verbrauch: 195 g BJ_3, 4 g CJ_4
Abscheidung: 2,79 g entsprechend 51 % der Theorie bezogen auf umgesetztes Bor

Die beiden Versuchsphasen (Einzelheiten Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	22°	65°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,2	0,01
BJ_3/CJ_4	400 / 1		20 / 1	
Dauer (Std.)	2		12,5	
Abschei-dung	β-Bor		gelb-bräunl. Phase	

Während der Pyrolyse wurden Temperaturschwankungen von $\pm$ 40° auf der glühenden Abscheidung gemessen. Dementsprechend war die gelbbräunliche Schicht aus diesem Versuch nicht einheitlich. Sie bestand aus mehreren, teils unregelmäßigen Lagen, die sich im Aussehen (verschiedene farbliche Erscheinung) leicht unterschieden. Ein zunehmender Kristallisationsgrad konnte nach röntgenographischen Untersuchungen nicht festgestellt werden. Im übrigen zeigte die Schicht die in Versuch 16 besprochenen Eigenschaften.

Ergebnis: Es ergab sich, daß mit Hilfe der verwendeten VAN-ARKEL-Methode eine weitere Darstellung nichts neues mehr bringen würde. Die Phase war wegen zu großer Temperaturschwankungen uneinheitlich. Deshalb konnte auf weitere Untersuchungen in dieser Richtung verzichtet werden.

Versuch 18: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
$BJ_3/CJ_4 \sim 2/1$

Zweck: Die wahrscheinlich besten Bildungsbedingungen für $B_{12}C_3$, wie sie sich aus den Versuchen 14 und 15 ergaben, sollten für die Abschei-

dungstemperatur von 1100° untersucht werden.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren. Dabei ergaben sich folgende Versuchsdaten:

Pyrolysentemperatur: 1100°
Tantaldraht: 98 mm lang, 1 mm stark
Pyrolysendauer: 13 Stunden
Stromstärke: von 28 bis 54 Ampere ansteigend
Spannung: von 3,4 bis 6,7 Volt ansteigend
Verbrauch: 210 g BJ_3, 20 g CJ_4
Abscheidung: 2,90 g entsprechend 46 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die beiden Versuchsphasen(Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	33°	110°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,6	0,3
BJ_3/CJ_4	400 / 1		2 / 1	
Dauer (Std.)	2		11	
Abschei-dung	β-Bor		B_4C (krist.) neben B,C amorph	

Nach etwa 10-stündiger Abscheidungsdauer konnten wieder deutliche Temperaturschwankungen auf der Oberfläche der glühenden Abscheidung festgestellt werden. Längs der Oberfläche traten teils dunklere, teils hellere Temperaturzonen auf, die sich laufend veränderten und teil-

weise über gewisse Strecken wanderten. Gegen Ende der Pyrolyse betrugen die Temperaturschwankungen etwa $\pm$ 35°. Auch hier (wie in den Versuchen 16, 17) war eine Temperaturkonstanz nicht mehr gegeben.

Dementsprechend zeigte auch die Abscheidung bei der Untersuchung ein uneinheitliches Aussehen. Das primär abgeschiedene Bor erschien als β-rhomboedrische Modifikation und war teilweise stark mit dem darunter liegenden Substrat verwachsen (Bildung von TaB_2). Darüber befand sich andeutungsweise die gelb-bräunliche Schicht, an manchen Stellen in die darüber gebildete $B_{12}C_3$-Schicht eingewachsen. Dieses lag nach röntgenographischen Untersuchungen mikrokristallin vor. Es zog sich teilweise bis zur Oberfläche in mattgrauer Erscheinungsform hin. An anderen Stellen zeigten sich (besonders auf angeschliffenen Proben) einzelne Schichten von abwechselnd schwarz glänzendem und mattgrauem Aussehen. Röntgenographisch wurde nur in einer schwarz glänzenden Region der Oberfläche kein amorpher Kohlenstoff bzw. amorphes Bor gefunden. Hier schien auch nach Dichtebestimmungen ausschließlich $B_{12}C_3$ vorzuliegen (d = 2,51 g/cm^3). Diese Schicht wurde als Standard für die Mikrosonden-Untersuchungen verwendet.

Ergebnis: Unter den gewählten Versuchsbedingungen konnte mikrokristallines Borcarbid ($B_{12}C_3$) erhalten werden. Jedoch war bei einer Temperatur von 1100° wegen der teilweisen starken Temperaturschwankungen eine einheitliche größere Schicht an $B_{12}C_3$ nicht zu erhalten.

Versuch 19: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis
$BJ_3/CJ_4 \sim$ (15 bis 10)/1

Zweck: Die in Versuch 13 entstandene dünne, grauschwarze Schicht (über der gelb-bräunlichen Phase) konnte dort nicht näher charakterisiert werden. Es sollte nun bei einer (höheren) Abscheidungstemperatur von 1100° versucht werden, sie in größerer Ausbeute und evtl. kristallin zu erhalten.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren. Die Versuchsdaten dieses Versuches waren:

Pyrolysentemperatur: 1100°
Tantaldraht: 98 mm lang, 1 mm stark

Pyrolysendauer: 8 Stunden
Stromstärke: von 28 bis 43 Ampere ansteigend
Spannung: von 3,2 bis 4,9 Volt ansteigend
Verbrauch: 86 g BJ_3, 3 g CJ_4
Abscheidung: 1,20 g entsprechend 50 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die einzelnen Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	25°	70°	25°	80°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,3	0,02	0,3	0,03
BJ_3/CJ_4	400 / 1		15 / 1		10 / 1	
Dauer (Std.)	2		2		4	
Abscheidung	β-Bor		gelb-bräunl. Phase		gelb-bräunl. Phase mit $B_{16}C$	

Bei der mikroskopischen Untersuchung wurde festgestellt, daß die ganze Oberfläche der Abscheidung von kleineren schwarz-grauen Kristallen bedeckt war. Diese waren stark miteinander verwachsen und ließen sich nur schwer herausbrechen. Nach röntgenographischem Befund lag mit dieser Kristallschicht tetragonales Bor I vor, jedoch sprachen Dichtemessungen ($d = 2{,}39\ g/cm^3$) sowie Mikrosondenmessungen eindeutig für eine Phase, die Kohlenstoff enthalten mußte. Nach weiteren Untersuchungen kam man zu dem Schluß, daß hier ein Borcarbid der Zusammensetzung $B_{16}C$ (besser: $(B_{12})_4C_3$) vorlag.

Unter der kristallinen Schicht zeigte sich die röntgenamorphe gelb-bräunliche Phase. Abb. 14 zeigt die entsprechende Abscheidung. Man erkennt deutlich die gelb-bräunliche Phase über einer β-Bor-Schicht; in der Oberfläche fanden sich $(B_{12})_4C_3$-Einzelkristalle. Diese sind in Abb. 16 vergrößert wiedergegeben (Anschliff).

Ergebnis: In diesem Versuch war ein neues Borcarbid, $(B_{12})_4C_3$ (tetragonal), entstanden.

Versuch 20: Pyrolyse bei einem Partialdruckverhältnis $BJ_3/CJ_4 \sim 10/1$

Zweck: Das Ergebnis aus Versuch 19 sollte reproduziert werden. Es sollten die Bedingungen gewählt werden, die in Versuch 19 wahrscheinlich zur Bildung von $(B_{12})_4C_3$ beigetragen hatten. Um größere und einheitlichere Kristalle zu erhalten, sollten die Versuchsbedingungen nach primärer Borabscheidung konstant gehalten werden.

Durchführung: Es wurde ähnlich wie in Versuch 6 verfahren. Die Daten dieses Versuches waren:

Pyrolysentemperatur: 1100°
Pyrolysendauer: 12,5 Stunden
Tantaldraht: 98 mm lang, 1 mm stark
Stromstärke: von 29 bis 50 Ampere ansteigend
Spannung: von 3,3 bis 6,6 Volt ansteigend
Verbrauch: 180 g BJ_3, 5 g CJ_4
Abscheidung: 2,44 g entsprechend 48 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes Bor

Die beiden Versuchsphasen (Einzelheiten vgl. Versuch 6):

	BJ_3	CJ_4	BJ_3	CJ_4
Bad-Temp.	22°	15°	30°	85°
Dampf-druck (Torr)	0,2	0,0005	0,5	0,05
BJ_3/CJ_4	400 / 1		10 / 1	
Dauer (Std.)	2		10,5	
Abschei-dung	β-Bor		gelb-bräunl. Phase mit $B_{16}C$	

Das Verhältnis der Partialdrücke (10/1, siehe oben) wurde so belassen, um, wie schon gesagt, möglichst einheitliche und größere Kristalle von $(B_{12})_4C_3$ zu erhalten. Es wäre gewiß auch interessant gewesen, das Partialdruckverhältnis weiterhin (beispielsweise bis zum Borcarbid, $B_{12}C_3$ hin) zu verkleinern. Es wurde sich aber hiervon weniger versprochen, da bei der verwendeten Abscheidungstemperatur von 1100° die Temperaturkonstanz ziemlich schlecht war und somit wahrscheinlich recht uneinheitliche Ergebnisse zu erwarten waren.

Die Kristalle der Phase $(B_{12})_4C_3$ bedeckten wieder die gesamte Oberfläche der Abscheidung (vgl. Abb. 15). Sie waren stark miteinander verwachsen und von großer Härte. Außerdem waren sie stärker ausgebildet als im vorangegangenen Versuch.

Ergebnis: Der Versuch zeigte die Reproduzierbarkeit von tetragonalem $(B_{12})_4C_3$. Die Kristalle waren teilweise wesentlich größer als im vorangegangenen Versuch (Länge bis zu 1 mm, Dicke ca. 0,2 mm). Ange-

schliffene Einkristalle dieser Phase waren zur Bestimmung des C-Gehaltes durch Mikrosondenmessung geeignet (siehe Abb. 16). Die Dichte wurde wie bei den Kristallen dieser Phase aus Versuch 19 mit 2,39 g/cm^3 bestimmt.

3. Anhang

Zusammenstellung der Dichten von verschiedenen Bormodifikationen, pyrolytischen Kohlenstoff-Formen und Bor-Kohlenstoff-Phasen

Im folgenden sind noch kurz die Dichten von verschiedenen Bormodifikationen, pyrolytischen Kohlenstoff-Formen und Bor-Kohlenstoff-Phasen gegenübergestellt, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wichtig erscheinen. Angegeben sind jeweils (soweit bekannt) die gefundenen, berichteten und theoretischen Dichten. Letztere wurden für die Bor-Kohlenstoff-Phasen sowie für Graphit errechnet. Für tetragonales Bor II ist eine Aussage über die theoretische Dichte noch nicht möglich, da der genaue Aufbau der Elementarzelle nicht bekannt ist. Die (gefundenen)Dichten wurden nach der Schwebemethode in Tetrachlorkohlenstoff-Bromoform-Gemischen mit großer Genauigkeit bestimmt und zeigten gute Übereinstimmung mit den schon in der Literatur berichteten Werten.

a) Bormodifikationen	gef.	ber.	theor.	Lit.
α-Bor (B_{12})	2,46	2,46	2,47	(19)
β-Bor	2,35	2,35	2,31	(46)
tetrag.B I ($(B_{12})_4B_2$)	-	2,31	2,32	(45)
tetrag.B II	-	2,36	-	(49)
amorphes Bor	-	2,35	--	(50)
b) Pyrolyt.Kohlenstoff				
pyrolyt. Graphit	-	2,22 (max.)	2,265	(76)
C_{amorph} (aus CJ_4)	1,52	-	-	(39)
c) Bor-Kohlenstoff-Phasen				
$B_{12}C_3$ (B_4C)	2,51	2,52	2,53	(7,9,11)
$(B_{12})_8C_{12}$ (B_8C)	2,42	-	2,44	
$(B_{12})_4C_3$ ($B_{16}C$)	2,39	-	2,38	
gelb-bräunl. Phase	2,34-2,35	-	-	
$B_{2,2}C_{amorph}$	2,34-2,36	-	2,31 (für B/C (amorph) = 2,2/1)	

4. Literaturverzeichnis

(1) O.WÖHLER u. H.SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Anm. Chim. Phys. 3 52, 63 (1858)

(2) A.JOLY, Compt.rend. 97, 456 (1883)

(3) O.MÜHLHAEUSER, Z. anorg. Chem. 5, 92 (1894)

(4) S.A.TUCKER u. H.J.W.BLISS, J. Am. Chem. Soc. 28, 605 (1906)

(5) H.MOISSAN, Compt. rend. 118, 556 (1894)

(6) H.MOISSAN, "Der elektrische Ofen", Berlin 1897, 337

(7) R.R.RIDGWAY, Trans. Am. Electrochem. Soc. 66, 117 (1934)

(8) J.G.FARBEN, Borcarbid (Patent) nach Chem.Ber. 1938, I 146

(9) F.LAVES, Z. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., Neue Folge 1, 57 (1934)

(10) G.S.ZHDANOV u. N.G.SEVST'YANOV, Compt. rend. acad. sci. USSR 32, 432 (1941)

(11) H.K.CLARK u. J.L.HOARD, J. Am. Chem. Soc. 65, 2115 (1943)

(12) B.F.ORMONT, "Struktur anorg.Stoffe", S.690, Moskau 1950

(13) R.D.ALLEN, J. Am. Chem. Soc. 75, 3582 (1953)

(14) G.S.ZDHANOV, G.A.MEER SON, N.N.ZHURAVLEV u. G.v.SAMSONOV, Zhur. Fiz. Khim. 28, 1076 (1954)

(15) H.A.SILVER u. P.J.BRAY, J. Chem. Phys. 31, 247 (1959)

(16) E.G.KING, Ind. Eng. Chem 41, 1298 (1949)

(17) H.W.GREENWOOD, Engineer 187, 349 (1949)

(18) G.VUILLARD u. A.LUQUE, Compt. rend. 253, 1056 (1961)

(19) L.V. McCARTY u. D.R.CARPENTER, J. Electrochem. Soc. 107, 38 (1960)

(20) B.F.DECKER u. J.S.KASPER, Acta cryst. 12, 503 (1959)

(21) G.V.SAMSONOV, Zhur. Fiz. Khim. 32, 2424 (1958)

(22) G.V.SAMSONOV, N.N.ZHURAVLEV u. I.G.AMNUEL, Fiz. Metallov i Metalloved. 3, 2, 309 (1956)

(23) G.V.SAMSONOV, Zhur. Fiz. Khim. 32, 2424 (1958)

(24) N.N.ZHURAVLEV, Nachr. Akad. wiss. Ussr, Abt. techn. wiss. (russ.) 1, 133 (1961)

(25) G.V.SAMSONOV, Poroshkovana Met. Akad. Nauk Ukr.SSR 1, Nr.3, 53 (1961)

(26) R.KRANZ, Hamburger Beiträge angew. Mineral. u. Kristallphysik 2, 99 (1959)

(27) R.KRANZ, Keram. Z. 15 (8), 459 (1963)

(28) V.A.EPEL'BAUM, M.A.GUREVICH u. B.F.ORMONT, Zhur. Neorg. Khim. 1, 2149 (1956)

(29) V.A.EPEL'BAUM, M.A.GUREVICH u. B.F.ORMONT, Zhur. Neorg. Khim. 4, 1398 (1959)

(30) I.N.PRING u. W.FIELDING, J. Chem. Soc. 95, 1497 (1909)

(31) M.FORMSTECHER u. E.RYSKEVIC, Compt. rend. 221, 558 (1945)

(32) R.C.ELLIS, "Boron", Synthesis, Structure and Properties. Proc. of the Conf. on Boron (1959), Plenum Press Inc., New York 1960, S. 42

(33) S.MIERZEJEWSKA u. T.NIEMYSKI, J. Less - Common Metals 8, 368 (1965)

(34) A.E.VAN ARKEL u. J.H.DE BOER, Z. anorg. allg. Chem. 148, 345 (1925)

(35) E.AMBERGER u. W.DIETZE, "Boron" (Vol.II), Preparations, Properties and Applications. Based on papers at the 1964 Paris International Symposium on Boron, Plenum Press New York 1965, S. 1

(36) E.AMBERGER u. W.DIETZE, Z. anorg. allg. Chem. 332, 131 (1964)

(37) W.DIETZE, Diss. Univ. München (1964)

(38) D.R.STERN u. L.J.LYNDS, J. Electrochem Soc. 105, 676 (1958)

(39) M.DRUMINSKI, Diplomarbeit Univ. München (1965)

(40) I.U.NEF, Ann. 298, 341 (1897)

(41) H.MOISSAN, Bull. Soc. Chim. France 7 (3), 746 (1892)

(42) R.SCHENK u. I.LITZENDORFF, Chem. Ber. 37, 3453 (1904)

(43) H.SOROOS u. J.B.HINCAMP, J. Am. Chem. Soc. 67, 1642 (1945)

(44) T.RENNER, Ang. Chem. 69, 478 (1957)

(45) J.L.HOARD u. A.E.NEWKIRK, J. Am. Chem. Soc. 82, 70 (1960)

(46) D.E.SANDS u. J.L.HOARD, J. Am. Chem. Soc. 79, 5582 (1957)

(47) A.W.LAUBENGYER, D.T.HURD, A.E.NEWKIRK u. J.L.HOARD, J. Am. Chem. Soc. 65, 1924 (1943)

(48) J.L.HOARD, R.E.HUGHES u. D.E.SANDS, J. Am. Chem. Soc. 80, 4507 (1958)

(49) C.P.TALLEY, B.POST u. S.LA PLACA, "Boron", Synthesis, Structure and Properties. Proc. of the Conf. on Boron (1959), Plenum Press Inc. New York 1960, S. 83

(50) C.P.TALLEY, L.E.LINE u. Q.D.OVERMAN, "Boron", Synthesis, Structure and Properties. Proc. of the Conf. on Boron (1959), Plenum Press In. New York 1960, S.94

(51) R.THEISEN, Microchim. acta, Supp. 1. Zweites Kolloq. über matallkundl. Analyse unter bes. Berücksicht. der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (Wien, Oktober 1965). "Vollständige analytische Korrekturprozedur für quantitative Elektronenstrahl-Mikroanalyse", Springer 1966

(52) G.HÄGG, Z. phys. Chem. B 6, 221 (1929), B 2, 33 (1931)

(53) V.I.MATKOVICH, J. Am. Chem. Soc. 83, 1804 (1961)

(54) A.LIPP u. M.RÖDER, Z. anorg. allg. Chem. 344, 225 (1966)

(55) A.LIPP u. M.RÖDER, Z. anorg. allg. Chem. 343, 1 (1966)

(56) R.A.PASTERNAK, Acta cryst. 12, 612 (1959)

(57) V.I. MATKOVICH, Acta cryst. 14, 93 (1961)

(58) J.A.PERRI, S.LA PLACE u. B.POST, Acta cryst. 11, 130 (1958)

(59) V.I.MATKOVICH, Acta cryst. 13, 679 (1960)

(60) E. COLTON, J. Am. Chem. Soc. 82, 1002 (1960)

(61) C.F.CLINE u. D.E.SANDS, Nature 185, 456 (1960)

(62) F.H.HORN, "Boron", Synthesis, Structure and Properties. Proc. of the Conf. on Boron (1959), Plenum Press Inc., New York, 1960, S. 110

(63) R.F.GIESE, Jr., J.ECONOMY u. V.I.MATKOVICH, Sci. Techn. Aerospace Rept. 3 (11), 1848 (1965)

(64) K.PLOOG, Univ. München, Private Mitteilung

(65) H.C.LONGUET-HIGGINS u. M.V.ROBERTS, Proc. Roy. Soc. (London) 230 A, 110 (1955)

(66) W.N.LIPSCOMB u. D.BRITTON, J. Chem. Phys. 33, 275 (1960)

(67) H.J.BECHER, "Boron" (Vol.II), Preparations, Properties and Applications. Based on papers at the 1964 Paris International Symposium on Boron, Plenum Press New York 1965, S. 89

(68) V.I.MATKOVICH, R.F.GIESE, Jr. u. J.ECONOMY, Z. Kristallogr. 122, 108 (1965)

(69) S.MIERZEJEWSKA u. T.NIEMYSKI, J. Less - Common Metals 10, 33 (1966)

(70) Z.OLEMPSKA, A.BADZIAN, K.PIETRZAK u. T.NIEMYSKI, J. Less - Common Metals, 11, 351 (1966)

(71) J.A.KOHN u. D.W.ECKART, Anal. Chem. 32, 296 (1960)

(72) J.A.KOHN u. D.W.ECKART, Z. Kristallogr. 116, 134 (1961)

(73) V.I.MATKOVICH, R.F.GIESE, Jr., u. J.ECONOMY, Z. Kristallogr. 122, 116 (1965)

(74) J.A.KOHN, "Boron", Synthesis, Structure and Properties. Proc. of the Conf. on Boron (1959), Plenum Press Inc. New York 1960, S.75

(75) M.KEMPER, Univ. München, Private Mittelung

(76) A.R.G.BROWN, A.R.HALL u.W.WATT, Nature, 172, 1145 (1953)

Lebenslauf

Am 14. April 1938 wurde ich als Sohn des Betriebsassistenten Friedrich Druminski und seiner Ehefrau Johanna, geb. Wieling in Dinslaken am Niederrhein geboren.

Nach Besuch der Volksschule trat ich 1949 in das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium in Hohenlimburg/Westf. ein, dessen Reifezeugnis ich 1958 erwarb.

Im Sommersemester 1958 immatrikulierte ich mich an der Universität des Saarlandes, wo ich im Mai 1961 das Diplom-Vorexamen ablegte. Ab Wintersemester 1961 studierte ich an der Universität München und legte dort im Dezember 1963 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Ab Mai 1964 führte ich unter Anleitung von Univ.-Doz. Dr. Eberhard Amberger meine Diplomarbeit aus, die im September 1965 angenommen wurde. Daran anschließend arbeitete ich über weitere angefallene Themen aus meiner Diplomarbeit. Seit April 1966 war ich mit der Durchführung meiner Doktorarbeit beschäftigt.